



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**APORTACIONS AVANÇADES EN EL CONTROL DE QUALITAT
DE L'AIGUA POTABLE. VESSANTS D'ANÀLISI QUÍMICA I
SENSORIAL**



Memòria

Autor:	Xavier Aldazabal Esquivel
Director:	Ricard Devesa Garriga
Co-Director:	Francesc Estrany Coda
Convocatòria:	Juny 2017

Resum

Aquest treball consta de dues parts diferenciades. Per una banda, s'ha determinat la validesa i l'abast del mètode del blau de metilè per a la detecció del diòxid de clor present en l'aigua i la seva quantificació. El mètode estudiat és vàlid per a concentracions baixes, i està basat en la determinació espectrofotomètrica de la dependència lineal directa entre l'absorbància i la concentració del diòxid de clor. La base del mètode és l'acció del diòxid de clor per a oxidar el reactiu leuco-blau de metilè, el qual és incolor, i fer-hi aparèixer color blau. S'ha aconseguit trobar un tram de concentracions lineal, entre 0 i 1,5 mg/L de diòxid de clor, força reproducible i sense l'existència d'interferències causades pel clor lliure. La segona part del projecte consisteix en un estudi de l'efecte organolèptic que produeix el catió potassi en l'aigua de consum. Per a realitzar l'estudi, s'han considerat diverses sals de potassi, i s'ha aproximat el llindar de percepció del catió mitjançant una sèrie de proves a un grup de panelistes experts en tasts d'aigua.

Resumen

Este trabajo consiste en dos partes bien diferenciadas. Por un lado, se ha determinado la validez y el abasto del método de azul de metileno para la detección y la cuantificación del dióxido de cloro presente en el agua. El método estudiado es válido a concentraciones bajas de ClO_2 , y está basado en la determinación espectrofotométrica de la dependencia lineal directa entre la absorbancia y la concentración del analito. La base del método es la acción del dióxido de cloro para oxidar el reactivo leuco-azul de metileno, que es un reactivo incoloro, y hacer que se vuelva azul. Se ha conseguido encontrar un tramo de concentraciones lineal, entre 0 y 1,5 mg/L de dióxido de cloro, bastante reproducible y sin detectar la existencia de interferencias causadas por cloro libre. La segunda parte del proyecto consiste en el estudio del efecto organoléptico que produce el catión potasio en el agua de consumo. Para realizar dicho estudio, se han considerado diversas sales de potasio y se ha aproximado el umbral de percepción del catión mediante una serie de pruebas a un grupo de panelistas expertos en catas de agua.

Abstract

This research project consists of two differentiated sections. On the one hand, both the validity and the consistency of the Methylene Blue method to detect the amount of chlorine dioxide to be found in water have been determined. The studied method is valid for those occasions when the concentrations of chlorine dioxide are low, and it is based in the spectrophotometric determination of the direct lineal dependency between the absorbance and the concentration of the studied chemical component. The foundation of the method is the action of the chlorine dioxide to oxidize the reactive leuco-Methylene Blue, which is colourless, to make it turn blue. A lineal concentration stretch has been found, between 0 and 1,5 mg/L of chlorine dioxide, pretty reproducible and without the existence of interference caused by chlorine. On the other hand, the second part of the project consists of a research study of the organoleptic effect that the potassium cation has on drinkable water. In order to carry out the study, various potassium salts have been taken into consideration, and the threshold of perception of the cation has been approached through a series of tests to a group of expert panellists on water tasting.

Agraïments

Especialment agraït al tutor del projecte, Ricard Devesa, per a donar-me l'oportunitat d'unir-me a l'equip d'Aigües de Barcelona per a poder realitzar el meu projecte i pel seu seguiment durant la realització d'aquest. També agrair a en Francesc Estrany haver-me facilitat el contacte amb la gent dels laboratoris AGBAR i a l'Ana Garbayo per a la seva implicació en el projecte com a responsable des de l'empresa d'Aigües de Barcelona. Finalment, agrair també a tota la gent del laboratori que m'ha acollit i donat suport durant el desenvolupament del projecte.

Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRAÏMENTS	IV
INTRODUCCIÓ	9
Objectius del treball.....	9
1. LA DESINFECCIÓ DE L'AIGUA	12
1.1. Clor	12
1.2. Diòxid de clor	13
2. MÈTODES ANALÍTICS DE DETERMINACIÓ DEL ClO_2	15
2.1. Iodometria.....	15
2.2. Mètodes colorimètrics.....	16
2.2.1. DPD (N,N'-dietil-p-fenialdiamina)	16
2.2.2. LGB (Verd lisamina B)	17
2.2.3. Amarant.....	17
2.2.4. Violeta K.....	17
2.2.5. Vermell de clorofenol.....	18
2.2.6. Blau de metilè.....	18
2.3. Fonaments d'espectrofotometria	18
2.3.1. Llei de Lambert	19
2.3.2. Llei de Beer	19
3. METODOLOGIA DE LA PART QUÍMICA	21
3.1. Material i reactius	21
3.2. Assajos previs	21
3.3. Procediment analític	23
4. RESULTATS DE LA PART QUÍMICA	24
4.1. Variació de l'absorbància amb el temps.....	24
4.2. Prova de reproductibilitat.....	25

4.3.	Estudi d'interferències causades pel clor lliure.....	27
4.4.	Assajos amb aigua real	29
4.4.1.	Possibles solucions a la presència de sulfats	30
5.	ANÀLISI SENSORIAL DE COMPOSTOS QUÍMICS	35
5.1.	Introducció a l'anàlisi sensorial d'aigües de consum	35
5.2.	Entrenament dels panelistes.....	35
5.2.1.	Roda d'aigua potable	36
5.2.2.	Roda d'aigua residual.....	37
5.3.	Tècniques d'anàlisi sensorial	38
5.3.1.	Llindar de percepció.....	39
5.4.	Factors que influeixen en l'avaluació sensorial.....	39
5.4.1.	Factors físics	39
5.4.2.	Factors psicològics	40
5.5.	Fonaments teòrics de la percepció de compostos en aigua.....	41
5.5.1.	Llei de Weber-Fechner.....	41
6.	METODOLOGIA DE LA PART SENSORIAL.....	43
6.1.	Material i reactius.....	43
6.2.	Preparació de les mostres	43
6.3.	Mesures a tenir en compte per a la preparació de mostres	44
6.4.	Característiques de la sala de tast.....	44
6.5.	Desenvolupament de les sessions de panel.....	45
7.	RESULTATS DE LA PART SENSORIAL	46
7.1.	Llindar de detecció calculat per la mitjana geomètrica	47
7.1.1.	Sulfat de potassi.....	49
7.1.2.	Nitrat de potassi.....	50
7.1.3.	Clorur de potassi	51
7.1.4.	Hidrogencarbonat de potassi	52
7.2.	Llindar de detecció calculat per la llei de Weber-Fechner.....	53
7.2.1.	Sulfat de potassi.....	53
7.2.2.	Nitrat de potassi.....	53
7.2.3.	Clorur de potassi	54
7.2.4.	Hidrogencarbonat de potassi	54
7.3.	Anàlisi dels resultats	55
	SEGURETAT I MEDI AMBIENT	56

Mesures de seguretat	56
Identificació dels perills dels reactius utilitzats	57
Anàlisi del possible impacte ambiental	57
AVALUACIÓ ECONÒMICA	58
Avaluació econòmica de l'anàlisi química	59
Avaluació econòmica de l'anàlisi sensorial	62
Recursos humans	63
Càlcul del cost total del projecte	63
CONCLUSIONS	64
Conclusions de l'anàlisi químic	64
Conclusions de l'anàlisi sensorial	64
BIBLIOGRAFIA	66
ANNEX A: CONJUNT D'ASSAJOS PER A DEFINIR EL PROCEDIMENT	69
Assajos sense extracció	69
Primers assajos	69
ClO ₂ de 0,735 g/L de concentració	72
Prova de reproductibilitat amb tots els patrons	79
Assajos amb extracció	80
Espectre del blau de metilè a diferents pH	80
ANNEX B: CONJUNT DE PROVES REALITZADES PELS PANELISTES	81

Introducció

L'aigua és un element essencial per l'existència de la vida; tots els éssers vius depenen d'ella per sobreviure. Tant és així, que no es pot concebre la vida sense l'existència d'aigua. Tots els organismes, inclosos els éssers humans, s'han vist obligats a establir-se a entorns amb presència d'aigua.

Quan la població d'humans va començar a augmentar i evolucionar, es van veure obligats a crear sistemes per a la distribució de l'aigua. A arrel d'això, a l'antiga Grècia, va sorgir l'interès per la qualitat de l'aigua que es consumia, on es va començar a enretirar les aigües residuals i a emmagatzemar l'aigua de la pluja en embassaments on es pogués airejar per a la seva purificació.

Després d'anys d'innovacions en la purificació de l'aigua, establint certs tractaments fent ús de filtres i desinfectants, s'ha fet necessari realitzar també un control de la qualitat de l'aigua potable distribuïda a la xarxa. La qualitat de l'aigua es basa en dos trets característics:

- La inexistència de substàncies i microorganismes que puguin ser perjudicials per als consumidors.
- La carència de substàncies que transmetin unes sensacions sensorials desagradables als consumidors, com la terbolesa, el color, l'olor o el gust.

L'objectiu principal d'aquest treball és aprofundir en les dues característiques principals de la qualitat de l'aigua potable: desenvolupant una metodologia d'anàlisi química del diòxid de clor (ClO_2), el qual és una de les substàncies classificades com a "paràmetres de qualitat de l'aigua"; i duent a terme un seguiment, amb l'ajuda d'un panel de tastadors experts en aigües, de l'efecte de l'ió potassi (K) en les propietats organolèptiques de l'aigua potable.

Objectius del treball

Part d'anàlisi químic:

- Realitzar un estudi sobre la validesa del blau de metilè com a mètode per a la detecció del diòxid de clor en l'aigua.
- Normalitzar les condicions (pH, temps...) en les que s'obté l'òptima resposta del mètode del blau de metilè.
- Estudiar si apareixen interferències en aquest mètode i, si és el cas, fer una recerca d'inhibidors.

Part d'anàlisi sensorial:

- Mitjançant un grup de panelistes de experts en aigua, aproximar el llindar de detecció de l'ió potassi per mitjà de varies substàncies.

Part 1:

Anàlisi

química



1. La desinfecció de l'aigua

Com s'ha explicat anteriorment, l'ésser humà ha anat innovant en la potabilització de l'aigua, preocupant-se cada cop més per la seva qualitat. Aquest fet és de capital importància, ja que s'ha de garantir la salut dels consumidors. El procés en què l'aigua és sotmesa inclou una gran varietat d'etapes. Malgrat tot, una de les més importants és la desinfecció, fet pel qual es realitzen estudis contínuament per augmentar la precisió d'aquesta etapa.

D'entre els compostos més utilitzats per a la desinfecció de l'aigua, en destaquen el clor i el diòxid de clor. A continuació es realitza una explicació de les propietats i els mètodes d'obtenció d'ambdues substàncies per a determinar els avantatges i inconvenients de cadascuna.

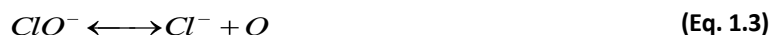
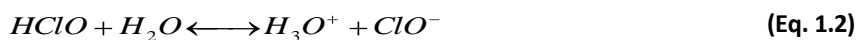
1.1. Clor

El clor és un dels elements més reactius que existeixen, formant unions amb altres elements molt fàcilment. Aquestes unions poden generar substàncies molt estables o d'altres més reactives. A més d'això, el clor és soluble en l'aigua.

La producció de la molècula de clor es realitza mitjançant unions entre dos àtoms de clor gràcies a la oxidació química o electrolítica. Això s'aconsegueix mitjançant l'electròlisi de l'aigua de mar o de les roques salines. Les sals que porta dissoltes l'aigua de mar formen salines, les quals s'envien a cel·les electrolítiques d'una gran potència elèctrica. Gràcies a aquesta electricitat, els ions de clor provinents de les sals es transformen en àtoms de clor. D'aquesta manera, l'aigua amb les sals es divideix en dos parts: hidròxid de sodi i gas hidrogen al càtode, i gas clor en l'ànode. És important que el càtode i l'ànode estiguin separats, ja que l'hidrogen i el clor reaccionen violentament.

Existeix un ampli ventall d'aplicacions pel que fa al gas clor degut a la seva alta reactivitat. Una de les particularitats del clor és que reacciona amb certs ions que no reaccionen entre sí. En aquest cas, el treball es centra en l'aplicació desinfectant del clor. En aquest aspecte, és una gas molt pràctic i efectiu per la desinfecció de microorganismes patògens en l'aigua. A més, pot utilitzar-se, mesurar-se i controlar-se molt fàcilment.

El clor mata patògens com els virus i els bacteris, i ho aconsegueix trencant les unions químiques moleculars. L'efecte concret del clor és interferir amb els enzims, substituint algun dels àtoms d'hidrogen d'aquesta molècula per àtoms de clor, cosa que provoca que l'enzim es trenqui o no funcioni correctament. Com els enzims són les molècules que provoquen l'activitat cel·lular, el microorganisme mor. El mecanisme de desinfecció del clor quan es dissol en l'aigua, és el següent:



D'aquesta manera, el clor lliure es pot arribar a combinar amb els enzims i així aconseguir la desinfecció de l'aigua pel que fa a organismes patògens. A més, l'oxigen atòmic també ajuda en aquesta desinfecció, ja que té un gran poder d'oxidació. La funció principal de l'àcid hipoclorós, compost format en la reacció 1.1, és penetrar en les cèl·lules degut a la seva càrrega neutre (la paret cel·lular dels microorganismes està carregada negativament). Un cop dins de la cèl·lula, l'àcid hipoclorós reacciona a hipoclorit i aquest a l'ió clor, capaç de substituir els hidrògens dels enzims i detenir l'activitat cel·lular. Per aquest motiu, el pH òptim de la desinfecció és d'entre 5,5 i 7,5, ja que a un pH més alt es formaria ió hipoclorit abans d'entrar a la cèl·lula i disminuiria l'eficàcia del clor.

La dosi necessària de clor per a la completa desinfecció d'una determinada quantitat d'aigua ve relacionada amb la quantitat de matèria orgànica present en l'aigua, la temperatura i el temps de contacte. Per a la eliminació de bacteris, és suficient una concentració de clor d'entre 0,2 i 0,4 mg/L, però les concentracions afegides a l'aigua per a desinfectar-la acostumen a ser més elevades, ja que la seva solubilitat en aigua és molt alta.

1.2. Diòxid de clor

El diòxid de clor és un gas sintètic que no es genera de forma natural en l'ambient, d'un color verd-grogós. Es tracta d'una molècula molt volàtil, petita i molt forta. En solució aquosa actua és un radical lliure. Té la capacitat de reaccionar amb agents reductors a altes concentracions. A més de ser molt volàtil, és molt inestable i tendeix a dissociar-se en clor i oxigen molecular. La llum del sol també té la capacitat de fer oxidar aquest compost, generant els ions clorur, hipoclorit i clorat.

La solubilitat del diòxid de clor en l'aigua és elevada, especialment a temperatures baixes, i té l'avantatge que no s'hidrolitza, sinó que es manté com un gas dissolt. És aproximadament deu vegades més soluble que el clor i es pot eliminar fàcilment mitjançant ventilació o l'ús de diòxid de carboni.

El diòxid de clor és difícil de transportar ja que és explosiu quan es sotmet a pressió, fet pel qual es genera in-situ com a gas o en dissolució aquosa. Es genera en solucions àcides de clorit o clorat sòdic.

Com el clor, el diòxid de clor també té nombroses aplicacions, tot i que la gran majoria estan relacionades en l'àmbit de la neteja i la desinfecció. A més, el principal avantatge respecte el clor és que els subproductes que es generen són menys perjudicials.

Com a oxidant, el diòxid de clor és molt selectiu, cosa que li permet atacar el centre ric en electrons de les molècules orgàniques, convertint-se així en ió clorit. Comparant el poder d'oxidació del clor amb altres desinfectants, com el clor o l'ozó, s'arriba a la conclusió que el diòxid de clor és efectiu a baixes concentracions (a la mateixa concentració de diòxid de clor que de clor, el primer generaria una major contaminació). El diòxid de clor no és tant reactiu (més selectiu amb les substàncies orgàniques reactives), de manera que es requereix menys diòxid de clor per a una desinfecció eficaç.

Com a desinfectant, el diòxid de clor és una substància que s'utilitza en tota la gama d'indústries en l'actualitat. La desinfecció del clor es basa en la oxidació, de manera que només reacciona amb els compostos que cedeixen electrons, i no utilitza el mateix mètode de substitució del clor, com s'ha vist en l'anterior apartat. El diòxid de clor reacciona directament amb els aminoàcid i l'RNA de les cèl·lules, de manera que afecta a les proteïnes de la membrana cel·lular i impedeix la formació de noves proteïnes per part del microorganisme. Això fa que el diòxid de clor sigui més efectiu amb els virus que el clor o l'ozó. També és eficaç contra certs protozous que són resistents respecte el clor, i té l'avantatge de que els organismes no poden tornar-se resistents al diòxid de clor.

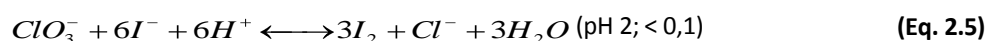
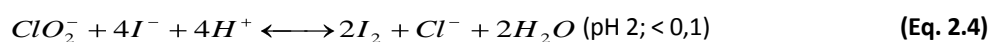
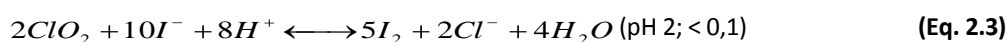
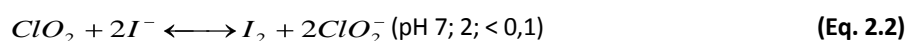
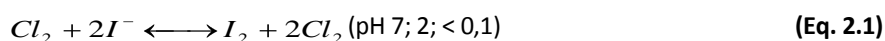
Malgrat tot, té certs inconvenients respecte el clor. El més important és que es tracta d'un compost explosiu, cosa que fa que el seu transport sigui més perillós. A més, malgrat ser més efectiu amb els virus i altres microorganismes, és una substància menys eficaç en la desinfecció del bacteri *E. Coli*, i la seva producció és més cara que en el cas del clor, tot i que es necessita menys quantitat per a què la desinfecció sigui efectiva.

2. Mètodes analítics de determinació del ClO_2

2.1. Iodometria

El mètode iodomètric és probablement el més utilitzat en la mesura de substàncies oxidants en solucions aquoses. Aquest mètode es basa en l'oxidació de l'ió iodur a iode que, al seu torn, és valorat mitjançant una dissolució de tiosulfat de sodi.

El mètode esmentat anteriorment és molt útil per detectar no solament el diòxid de clor, sinó varies de les espècies clorades presents a la mostra analitzada. A més, permet quantificar cadascuna de les espècies clorades diferents, ja que la reactivitat és variable segons el pH a la que es trobi la mescla en el moment de la valoració, com es pot observar amb les següents equacions químiques.



Es pot observar que la reactivitat de l'ió iodur amb les espècies clorades varia amb el pH, de manera que es poden controlar les reaccions que tenen lloc regulant el pH:

- A un pH pròxim a la neutralitat, tant el diòxid de clor com el clor reaccionen amb l'ió, mentre que els clorits no ho fan.
- A un pH àcid, inferior a 2, totes les espècies (clorits, diòxid de clor i clor) reaccionen amb l'ió iodur.
- A un pH bàsic, superior a 12, únicament el diòxid de clor reacciona amb el iodur.

D'aquesta manera, realitzant valoracions a diferent pH i amb les següents equacions, es pot obtenir les concentracions de cadascuna de l'espècie esmentada anteriorment (clorits, diòxid de clor i clor):

$$C_{\text{ClO}_2} \text{ (g/l)} = 0,6745 * (V_{\text{neutre}}^{\text{gastat}} - V_{\text{bàsic}}^{\text{gastat}}) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

$$C_{Cl_2} (g/l) = 0,3545 * V_{b\grave{a}sic}^{gastat} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

$$C_{ClO_2} (g/l) = 0,2261 * (4V_{b\grave{a}sic}^{gastat} + V_{\grave{a}cid}^{gastat} - 5V_{neutre}^{gastat}) \quad (\text{Eq. 2.8})$$

2.2. Mètodes colorimètrics

Els mètodes colorimètric de detecció de diòxid de clor es basen en la oxidació d'una substància concreta a causa de la presència de diòxid de clor, de manera que aquesta substància canvia de color, ja sigui tenyint-se (colorimetria) o destenyint-se (colorimetria inversa).

Per a realitzar aquest tipus de mètodes, s'han de tenir en compte les següents consideracions:

- Degut al desconeixement de la cinètica de reacció dóna lloc el contacte del diòxid de clor amb el colorant en qüestió, s'han de realitzar mesures d'absorbància a diferents períodes de temps per a determinar el temps estimat en què s'estabilitza la reacció.
- El pH ha d'estar controlat ja que, en algunes ocasions, els reactius són indicadors de pH i la seva absorbància depèn directament del seu color que, al seu torn, depèn del valor del pH.
- Les lectures d'absorbància s'han de realitzar a les longituds d'ona corresponents al màxim d'absorbància que presenta l'espectre d'una determinada substància, de manera que la sensibilitat i l'exactitud també siguin màximes.

A continuació es descriuen els principals mètodes colorimètrics estudiats fins al moment en la detecció de diòxid de clor.

2.2.1. DPD (N,N'-dietil-p-fenialdiamina)

Aquest, és un compost químic que s'oxida en presència de clor, adquirint un color violeta característic de forma instantània. El mètode s'utilitza principalment per a detectar el clor lliure i residual present en l'aigua. En aquest cas, es tracta d'una colorimetria directa, ja que a més concentració de clor, l'absorbància de la mostra és més alta.

El mètode es va desenvolupar per a la detecció de clor lliure i residual, i es va adaptar per a la mesura del diòxid de clor. Per aquest motiu, el clor és una interferència a tenir en compte quan es realitza la mesura de diòxid de clor. Per evitar aquesta interferència, s'utilitza glicina, la qual emmascara el clor lliure. En aquest mètode, hi ha una sèrie de consideracions que s'han de tenir en compte:

- El pH òptim del DPD és d'entre 6,2 i 6,5.
- L'absorbància màxima s'obté a longituds d'ona d'entre 515 nm i 555 nm.

- Les interferències d'aquest mètode inclouen ió clorit, ions cromats, monocloroamina i manganès oxidat. Els ions cromats i el manganès es poden emascarar mitjançant l'ús d'àcid tetraacètic (EDTA).

El principal problema d'aquest mètode, a part de les interferències, és la variació del color amb el temps. Per això, és important realitzar la lectura en l'espectrofotòmetre sempre amb el mateix interval de temps des de que es realitza la mescla. Un altre problema és la inestabilitat del reactiu en dissolució.

El mètode del DPD, acostuma a funcionar de forma correcta per a la detecció de clor, però les concentracions de diòxid de clor mesurades mitjançant aquest mètode acostumen a ser inexactes; de manera que no es recomana l'ús d'aquest mètode per a la mesura de ClO_2 .

2.2.2. LGB (Verd lisamina B)

Es van realitzar proves amb aquest reactiu degut a la seva facilitat per reduir-se (el seu valor és +1,0 V), cosa que fa que s'eliminin la gran majoria d'interferències. A pH=9, es van mesurar els potencials de reducció. El del diòxid de clor era similar al del LGB, mentre que el potencial de les possibles interferències del clor eren considerablement menors de manera que, amb l'addició d'amoni, el qual reacciona amb el clor per a formar cloramina, ja queden emascarades.

Altres espècies, com el diòxid de manganès, no interfereixen en la detecció del ClO_2 amb aquest mètode, en el qual s'obté un color estable mesurat a una longitud d'ona de 614 nm. Malgrat tot, es va observar que hi havia interferències quan s'afegia la dissolució amortidora de $\text{NH}_4/\text{NH}_4^+\text{Cl}$ en un cert rang de concentracions.

2.2.3. Amarant

En aquest cas, es tracta d'un cas de colorimetria inversa, ja que l'amarant té la capacitat de descolorir-se quan s'oxida en la presència de diòxid de clor. En aquest cas, l'absorbància es mesura a 522 nm, i l'absorbància és lineal en un rang de concentracions d'entre 0,1 i 1 mg/L.

Les petites interferències observades corresponen als ions clorats i clorits, a la monocloroamina i al ferro (III). Hi ha, també, fortes interferències amb el manganès oxidat. En aquest mètode també és útil l'ús d'amoni per eliminar la interferència existent amb el clor lliure.

2.2.4. Violeta K

Aquest mètode també dona com a resultat una colorimetria inversa, amb l'avantatge que no s'han observat interferències per la presència de clor lliure o combinat. L'ozó, però, sí que reacciona amb el Violeta K, encara que no és un problema significatiu ja que el diòxid de clor i l'ozó també reaccionen

entre ells. El principal problema d'aquest mètode rau en la complicada preparació del reactiu i en la possible inestabilitat d'aquest.

2.2.5. Vermell de clorofenol

L'anàlisi de diòxid de clor mitjançant l'ús de vermell de clorofenol es basa en una colorimetria inversa. La reacció és immediata i estable amb el temps, però el clor lliure residual pot ser una interferència important. Malgrat tot, es pot afegir glicina per emascarar el clor lliure, el qual reacciona a cloramina.

2.2.6. Blau de metilè

El blau de metilè, presenta una tonalitat blavosa en la forma oxidada, mentre que en la forma reduïda és incolor. Utilitzant clorur d'estany, es redueix el blau de metilè i es prepara el reactiu conegut com blau de leucometilè, el qual és incolor. Quan aquest reactiu entra en contacte amb el diòxid de clor, torna a oxidar-se a blau de metilè, de manera que recupera una part del color blau.

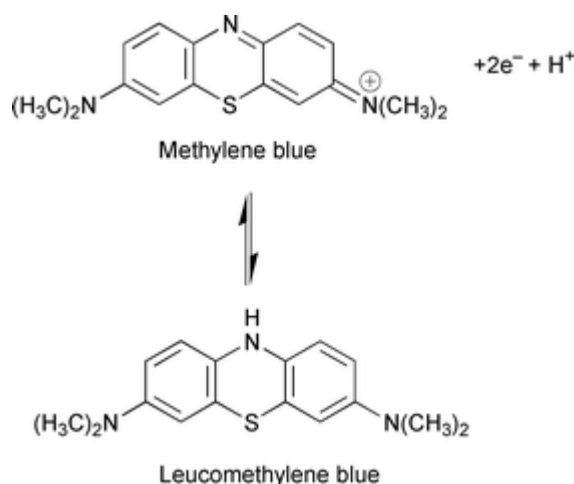


Figura 1. Reactiu LMB (Font: <https://goo.gl/Lhtehtf>)

En aquest cas, es tracta d'una colorimetria directa, de manera que la concentració i l'absorbància són directament proporcionals. Aquest mètode serà l'objecte d'estudi de la part analítica d'aquest treball.

2.3. Fonaments d'espectrofotometria

L'espectrofotometria és un dels mètodes d'anàlisi químic més utilitzats actualment. Es basa en la relació existent entre l'absorció de llum per part d'un determinat compost i la seva concentració. Si un feix de llum monocromàtica es fa incidir sobre un medi homogeni, una part d'aquesta llum és absorbida pel medi i una altra és emesa. La quantitat d'energia radiant absorbida d'aquesta manera és l'absorbància de la substància en cada longitud d'ona de l'espectre electromagnètic. En la següent imatge es veuen exemples de l'espectre de diferents substàncies a concentracions diferents.

2.3.1. Llei de Lambert

Aquesta llei estableix que quan un feix de llum passa a través d'un medi homogeni, la disminució de l'energia lluminosa és proporcional a l'espessor del medi. La llei de Lambert ve expressada en la següent equació matemàtica:

$$\frac{P}{P_0} = e^{-kb} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

On:

- P_0 : intensitat de la llum incident
- P : intensitat de la llum emesa.
- b : espessor del medi absorbent.
- k : constant depenent de la naturalesa del solut, la longitud d'ona de la llum incident, l'espessor del medi absorbent i la naturalesa del medi.

2.3.2. Llei de Beer

En aquesta llei s'estableix que un feix de llum monocromàtica disminueix exponencialment a l'augmentar la concentració de la substància absorbent, quan aquest passa a través d'un medi homogeni. L'expressió matemàtica que il·lustra aquesta llei, és la següent:

$$\frac{P}{P_0} = e^{-kc} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

On:

- P_0 : intensitat de la llum incident
- P : intensitat de la llum emesa.
- c : concentració de la dissolució.
- k : constant depenent de la naturalesa del solut, la longitud d'ona de la llum incident, l'espessor del medi absorbent i la naturalesa del medi.

Aquestes dues lleis es poden combinar, en l'anomenada llei de Lambert-Beer:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = a * b * c = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Eq. 2.11})$$

On:



- a: absortivitat.
- b: longitud o espessor del medi.
- c: concentració de la dissolució.
- T: transmitància.
- A: absorbència.

3. Metodologia de la part química

3.1. Material i reactius

El material necessari per a la realització de l'experiment, tant per la preparació dels reactius com per la realització de la recta de calibratge i la lectura de les mostres, és el següent:

- Espàtula.
- Comptagotes.
- Matrassos aforats de 50 mL, 100 mL i 250 mL.
- Pipetes aforades de diferents volums.
- Proveta de 20 mL.
- Balança analítica.
- Agitador magnètic.
- Vasos de precipitats.
- Espectrofotòmetre UV/VIS diode array 8453. Hewlett Packard.
- Cubeta d'1 cm² de base.
- Ampolles de vidre d'1 L.
- Matrassos Erlenmeyer.

Els reactius utilitzats en aquest experiment, són els següents:

- Dissolució de blau de metilè de concentració 20 mg/L.
- Dissolució de clorur d'estany (II) 0,5 M. Per a la preparació de 200 mL d'aquest reactiu, s'introdueixen 22,567 g de clorur d'estany (II) dihidratat en un matràs aforat. Després d'afegir 100 mL d'aigua, s'acidifica la dissolució amb 20 mL d'àcid clorhídric concentrat per a la completa dissolució del SnCl₂. Si el pH no és prou àcid, no es dissoldrà el SnCl₂. S'enrasa la mescla fins a 200 mL amb aigua destil·lada.
- 1,2-dicloroetà.
- Dissolució de diòxid de clor.
- Lleixiu de 37 g/L de clor lliure.

3.2. Assajos previs

Degut a la falta d'informació sobre el mètode del blau de metilè, es van haver de realitzar una sèrie d'assajos abans de definir el procediment analític. L'única font d'informació de la que es disposava era un article, el qual està esmentat a la bibliografia.

Seguint les instruccions de l'article esmentat en el paràgraf anterior, es va preparar el reactiu necessari, anomenat leuco-blau de metilè (LMB). Aquest reactiu consisteix en la forma reduïda del

blau de metilè, el qual té un aspecte incolor. Per a la seva preparació, s'introdueixen 3 mL de la solució de clorur d'estany (II) 0,5 M en un matràs aforat de 100 mL i s'hi afegeixen 20 mL de blau de metilè de concentració 20 mg/L. La mescla s'enrasa fins a 100 mL amb aigua destil·lada i es deixa en agitació fins que desaparegui el color blau (90 minuts aproximadament).

Després de preparar el reactiu, es van preparar patrons de concentració coneguda de diòxid de clor amb 3 mL de LMB en matrassos de 25 mL. Com que no es disposava de 1,2-dicloroetà, es va realitzar la extracció amb cloroform per observar si també s'aconseguia extreure el color. Aquesta prova no va tenir èxit.

Com a conseqüència d'aquest fet, i a l'observar que en el pas previ a l'extracció sí que apareixia el color blau característic del blau de metilè, es va realitzar la lectura a l'espectrofotòmetre just després de barrejar el diòxid de clor amb el reactiu LMB i enrasant-lo a 25 mL amb aigua destil·lada. Al realitzar la lectura amb aigua com a dissolvent, la longitud d'ona on s'ha obtingut el màxim d'absorbància ha estat 664 nm. Per comprovar que l'absorbància obtinguda era la corresponent a la oxidació del blau de metilè, es va realitzar un espectre complet d'aquest compost, el qual està a l'annex A.

Després d'observar aquest fet, es van voler realitzar rectes de calibratge llegint a l'espectrofotòmetre els patrons preparats amb diòxid de clor i reactiu LMB però, com es pot observar en els gràfics presents en l'annex A, el coeficient de correlació era inferior a 0,95, cosa que va propiciar un canvi en el mètode per minimitzar els possibles errors que es poguessin cometre.

En primer lloc, els matrassos aforats utilitzats van passar a ser de 50 mL, de manera que el volum agafat de la dissolució inicial de clor (d'entre 0,5 i 1 g/L de concentració) no hagués de ser tant petit. A l'haver doblat el volum del patró, es va realitzar una prova per corroborar si també s'havia de doblar el volum del reactiu, preparant parelles de patrons d'igual concentració però amb un volum diferent de reactiu. Com es pot comprovar en l'annex A, per a què el reactiu quedi en excés s'han d'afegir 6 mL, de manera que reaccioni tot el diòxid de clor.

Finalment, després d'obtenir l'1,2-dicloroetà, es van realitzar proves d'extracció dels patrons. En aquest cas, el màxim d'absorbància es troba en 658 nm. Com la realització de l'extracció no comportava cap millora dels resultats del mètode (veure annex A) i, en canvi, feia més complicat el mètode experimental, es va descartar dur-la a terme per l'obtenció dels resultats experimentals. Així, tenint en compte totes les qüestions explicades en aquest apartat, es va definir un procediment analític, el qual s'explica a continuació, que s'ha seguit a l'hora d'obtenir resultats.

3.3. Procediment analític

Es disposa d'una dissolució de diòxid de clor d'entre 0,5 i 1 g/L de concentració, rebuda setmanalment degut a l'alta inestabilitat d'aquest gas en l'aigua. Per poder preparar una recta de calibratge dins del rang de concentracions on s'obté una absorbància lineal, es realitza una primera dilució 1:100, de manera que s'obté una dissolució de concentració més pròxima a 1 mg/L.

A partir d'aquesta dilució, es realitzen diferents patrons amb concentracions d'entre 0 i 2 mg/L per a poder mesurar l'absorbància a l'espectrofotòmetre. Per a preparar els patrons, s'introdueixen 6 mL de reactiu LMB en els diferents matrassos aforats de 50 mL. Cal assegurar-se que el reactiu esmentat està en excés, de manera que reaccioni tot el diòxid de clor. Si no és així, les lectures de l'espectrofotòmetre no seran proporcionals a la concentració de ClO_2 . Després, s'agafen amb les pipetes aforades diferents volums de la dilució 1:100 de diòxid de clor i s'introdueixen als matrassos aforats on hi ha el reactiu LMB, de manera que la mescla resultant agafa un to blavós, proporcional als volums de diòxid de clor afegits. Finalment, s'enrasen els diferents matrassos a 50 mL amb aigua desionitzada.

Un cop preparats els patrons, es realitza la lectura d'absorbàncies a l'espectrofotòmetre. Per fer-ho, s'introdueix part del patró dins de la cubeta fins que quedi plena, netejant-la amb el mateix patró dues vegades abans de realitzar la lectura. Es comença pel blanc (0 mg/L ClO_2) i es van llegint els altres patrons introduint la concentració de cadascuna perquè l'espectrofotòmetre vagi realitzant automàticament la recta de calibratge. Per a minimitzar l'error comès, es llegeixen els patrons en ordre ascendent de concentració.

Aquest procediment analític pot tenir una variant, que és la realització d'una extracció dels patrons preparats utilitzant l'1,2-dicloroetà com agent extractor. L'extracció es realitza introduint cadascun dels patrons en embuts de decantació diferents i afegint 10 mL del dissolvent orgànic (1,2-dicloroetà). S'agita la mescla de manera que el blau de metilè passa de la fase aquosa al dissolvent orgànic i es decanta la fase inferior a un matràs aforat. Aquest pas es realitza per duplicat per assegurar-se que tot el blau de metilè passa a l'agent extractor. Finalment, s'enrasa la mescla amb 1,2-dicloroetà fins als 25 mL.

4. Resultats de la part química

Després d'haver realitzat els assajos corresponents a la definició d'un determinat mètode a seguir, s'han realitzat una sèrie de proves per determinar l'abast del mètode, tant pel que fa al rang de concentracions, el temps d'estabilitat del reactiu, la reproductibilitat del mètode i les possibles interferències que puguin existir.

4.1. Variació de l'absorbància amb el temps

Per portar a terme aquest primer experiment, es van preparar dos patrons (ambdós de 50 mL de volum): un de 0,8 mg/L de ClO_2 i l'altre de 1,4 mg/L de concentració de diòxid de clor. Es va omplir una cubeta amb el primer patró, i es va determinar com a temps 0 el moment en el que es va realitzar la primera lectura. Deixant la cubeta a l'espectrofotòmetre, es va anar mesurant l'absorbància seguint un interval determinat. Quan es va arribar a un temps de 40 minuts, es va donar per acabat l'experiment. Aquest mateix procediment es va seguir per a determinar la variació de l'altre patró amb el temps. Els resultats d'aquests experiments es mostren en el següent gràfic:

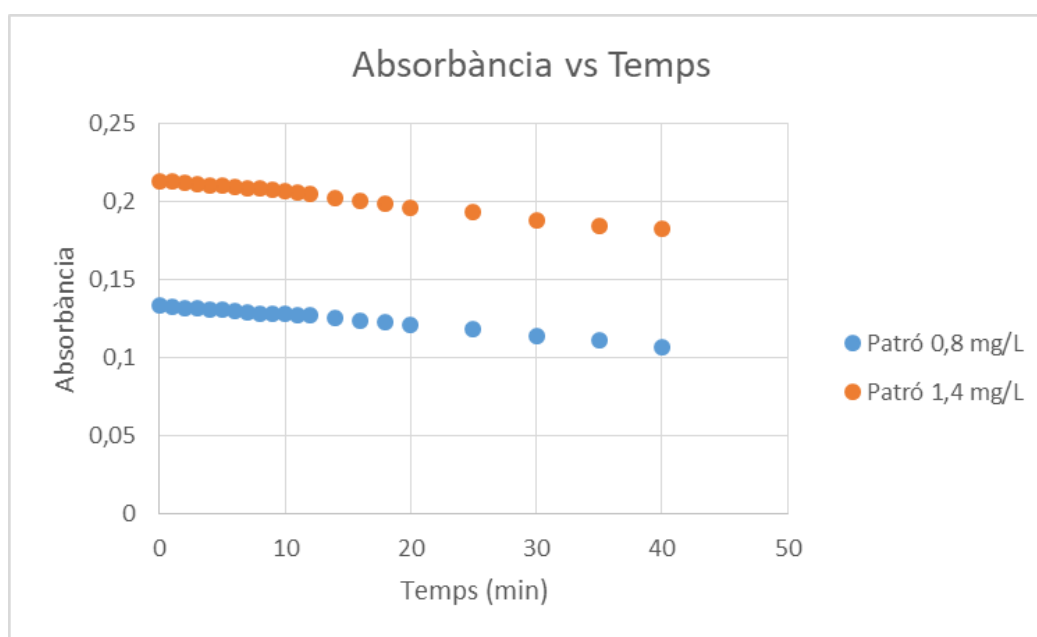


Figura 2. Variació de l'absorbància amb el temps.

Els punts d'aquest gràfic són els corresponents a la taula que es mostra a continuació:

Taula 1. Variació de l'absorbància amb el temps.

Temps (minuts)	Absorbància	
	C=0,8 mg/L	C=1,4 mg/L
0	0,13366	0,21353
1	0,13275	0,21282
2	0,13231	0,21205
3	0,13175	0,21128
4	0,13105	0,21080
5	0,13064	0,21013
6	0,13015	0,20946
7	0,12944	0,20883
8	0,12875	0,20829
9	0,12832	0,20754
10	0,12803	0,20668
11	0,12773	0,20584
12	0,12718	0,20478
14	0,12598	0,20273
16	0,12411	0,20090
18	0,12301	0,19846
20	0,12123	0,19646
25	0,11822	0,19323
30	0,11388	0,18847
35	0,11106	0,18470
40	0,10707	0,18271

Com es pot observar, tant en el gràfic com en la taula anterior, l'absorbància no para de disminuir des del moment en què es realitza la primera lectura a l'espectrofotòmetre. Això comporta que no hi ha un interval de temps en el que sigui estable el patró, cosa que fa que la lectura dels patrons i de les mostres no sigui vàlida si no es té en compte el temps que s'ha trigat entre que es mescla el reactiu LMB. Per aquest motiu, es va decidir que sempre es realitzaria la lectura de les mostres 3 minuts després de posar en contacte el diòxid de clor amb el leuco-blau de metilè.

4.2. Prova de reproductibilitat

Després d'haver realitzat l'anàlisi de variació amb el temps dels patrons, es va poder determinar de forma correcta el rang de concentracions pel qual el mètode del blau de metilè és vàlid. Els assajos anteriors a aquest anàlisi queden descartats, ja que si no s'havia tingut en compte el temps es van cometre errors significatius que podrien haver afectat a la linealitat de la recta de calibratge (el fet de preparar tots els patrons a la vegada feia que l'interval de temps fos més elevat en els patrons llegits a l'espectrofotòmetre en últim lloc).

Un cop obtingut el rang de concentracions de diòxid de clor vàlid, es va realitzar una prova de repetibilitat que permetés decidir si el mètode donava una absorbància concreta per a una concentració de diòxid de clor determinada i la recta era reproduïble. Es van realitzar tres rectes per aquesta prova, les quals es mostren a continuació:

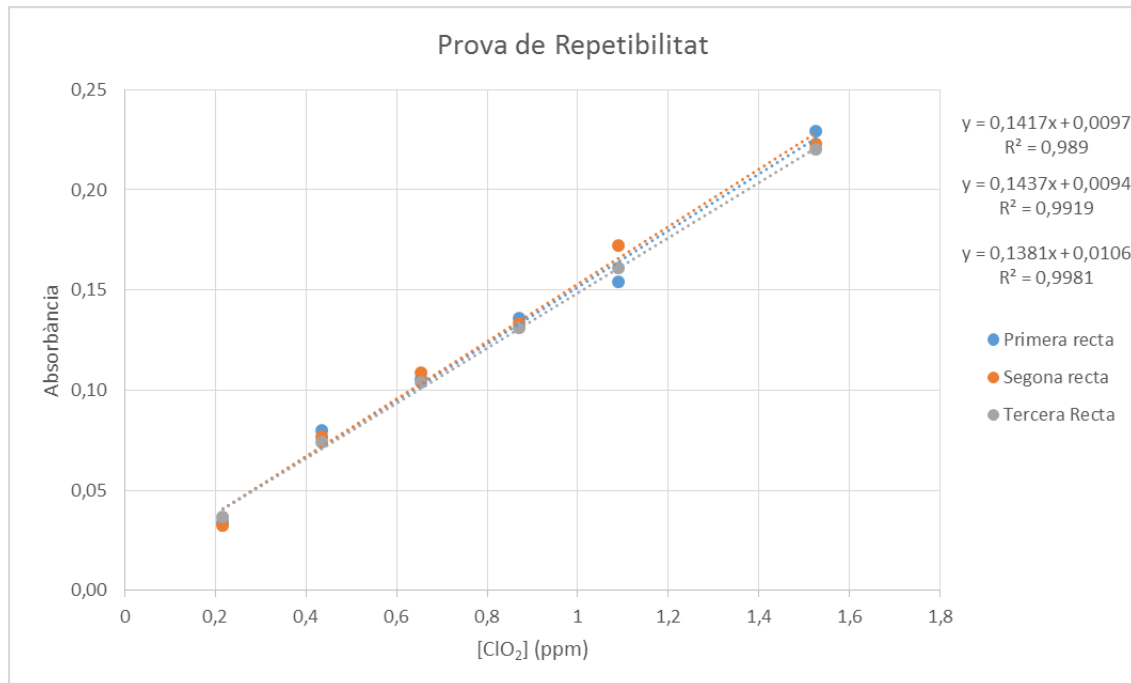


Figura 3. Prova de repetibilitat

Com s'observa en aquesta gràfica, el mètode és reproduïble, ja que tant la pendent de la recta com l'ordenada a l'origen són força similars en els tres casos. A més, es pot observar que el rang de concentracions en que es manté lineal la lectura d'absorbància respecte la concentració de diòxid de clor arriba fins a una concentració de 1,5 aproximadament. Es van realitzar punts fins a una concentració de 1,9; però la linealitat es perdia, així que es van descartar els punts de més alta concentració. Els assajos amb els punts de més alta concentració descartats es poden consultar a l'annex A.

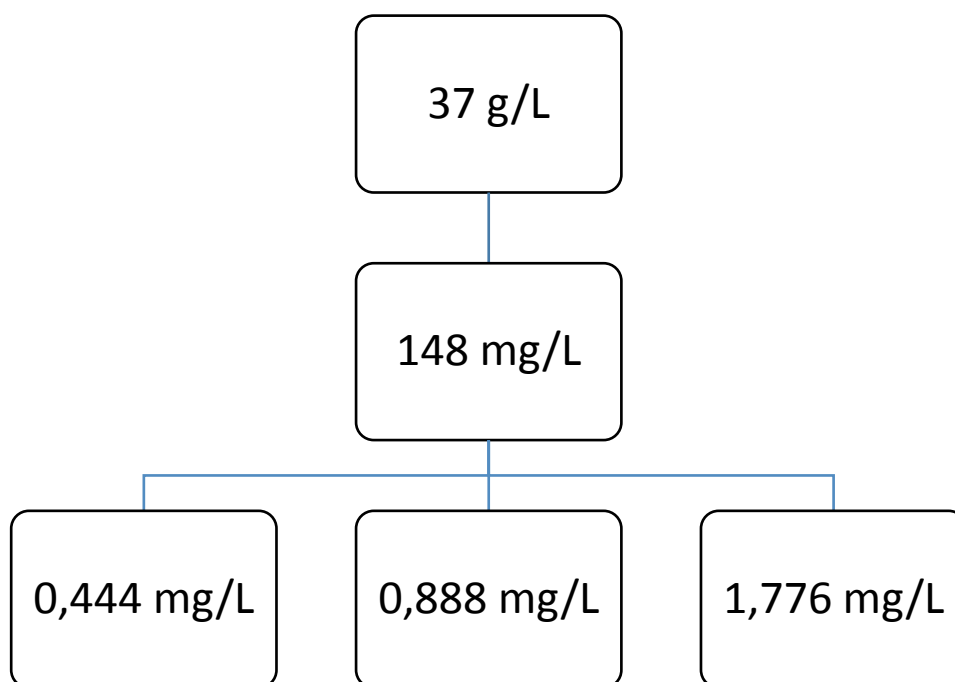
També, per acabar de confirmar la reproductibilitat de les rectes, es va calcular l'error que es realitzava calculant la concentració amb les dues rectes més allunyades entre elles a una absorbància alta, de 0,2.

Taula 2. Error de la prova de repetibilitat

Recta	Pendent	Orenada	[ClO ₂] recta (ppm)	Error relatiu (%)
2	0,1437	0,0094	1,326	-
3	0,1381	0,0106	1,371	3,4

4.3. Estudi d'interferències causades pel clor lliure

Per a realitzar l'estudi d'interferències, es parteix de lleixiu de concentració aproximada 37 g/L. L'estudi es realitza en concentracions molt menors, de manera que es van realitzar dilucions de la següent manera:



En primer lloc, es realitza una dilució 1:250, obtenint la concentració de 148 mg de clor lliure per litre. Després, a partir d'aquesta dilució, es realitzen 3 dilucions més, enrasades les tres a un volum d'un litre. Aquestes dilucions, es duen a terme agafant de la primera dilució 3, 6 i 12 mil·lilitres respectivament.

Com que els patrons provenen d'un producte de neteja de concentració aproximada i no d'un producte químic, s'ha de comprovar la seva concentració real. Es realitza una colorimetria mitjançant el DPD per a llegir la seva concentració a l'espectrofotòmetre. S'ha realitzat el procediment normalitzat pels laboratoris d'Aigües de Barcelona a l'hora de realitzar el mètode del DPD.

Un cop obtingudes les concentracions reals de les tres dissolucions de clor preparades, es procedeix a introduir 6 mL de reactiu LMB i enrasar-lo amb els patrons de clor preparats, per a determinar si el clor interfereix en el mètode del blau de metilè per llegir la concentració de diòxid de clor.

Posterior a aquesta prova, es realitza un experiment més extens, per acabar de determinar fins a quin punt interfereix el clor en la lectura de diòxid de clor. Aquest experiment consta en la preparació de diferents patrons, alguns amb diferents concentracions de diòxid de clor, d'altres amb clor en diferents quantitats i d'altres mixtes. En la següent taula es mostra el conjunt de patrons preparats, amb la concentració de cadascuna de les substàncies esmentades, així com les dades d'absorbància, la concentració teòrica de diòxid de clor segons la recta obtinguda¹ i l'error relatiu:

Taula 3. Estudi d'interferències per clor lliure

[ClO ₂] (ppm)	[Clor lliure] (ppm)	Absorbància	[ClO ₂] recta calibratge (ppm)	Error absolut (ppm)	Error relatiu (%)
0,25	0,00	0,04010	0,214	0,03593	14,37
0,50	0,00	0,08662	0,544	0,04366	8,73
1,00	0,00	0,16458	1,096	0,09599	9,60
1,50	0,00	0,24231	1,647	0,14669	9,78
0,00	0,50	0,00495	-0,035	0,03497	--
0,00	1,00	0,00547	-0,031	0,03125	--
0,00	2,00	0,00756	-0,016	0,01645	--
0,50	0,50	0,08750	0,550	0,04988	9,98
0,50	1,00	0,08950	0,564	0,06410	12,82
0,50	2,00	0,09190	0,581	0,08109	16,22
1,00	0,50	0,16504	1,099	0,09925	9,92
1,00	1,00	0,15813	1,050	0,05029	5,03
1,00	2,00	0,15777	1,048	0,04774	4,77
1,50	0,50	0,22920	1,554	0,05381	3,59
1,50	1,00	0,22596	1,531	0,03086	2,06
1,50	2,00	0,24801	1,687	0,18708	12,47

Com a regla general, els errors relatius més grans es troben a concentracions baixes de diòxid de clor. Això és degut al fet que les absorbàncies són tant petites que un petit error absolut suposa un gran

¹ La recta de referència per a calcular la concentració de diòxid de clor a partir de l'absorbància obtinguda és la mitjana de les tres rectes realitzades en la prova de repetibilitat.

error relatiu. Un altre fet que cal esmentar, és que traces de clor lliure donen absorbàncies molt lleugeres, cosa que fa que la concentració de diòxid de clor donada per la recta de calibratge sigui negativa.

Aquesta prova es va realitzar per duplicat. A continuació es mostren les dades del segon assaig:

Taula 4. Estudi d'interferències per clor lliure

[ClO ₂] (ppm)	[Clor Lliure] (ppm)	Absorbància	[ClO ₂]recta calibratge (ppm)	Error absolut (ppm)	Error relatiu (%)
0,25	0,00	0,04107	0,221	0,02905	11,62
0,50	0,00	0,08624	0,541	0,04095	8,19
1,00	0,00	0,16571	1,104	0,10399	10,40
1,50	0,00	0,22788	1,544	0,04446	2,96
0,00	0,50	0,00583	-0,029	0,02875	--
0,00	1,00	0,00689	-0,021	0,02121	--
0,00	2,00	0,00934	-0,004	0,00388	--
0,25	0,50	0,04088	0,220	0,03039	12,16
0,25	1,00	0,04168	0,225	0,02477	9,91
0,25	2,00	0,04889	0,276	0,02637	10,55
0,50	0,50	0,08630	0,541	0,04137	8,27
0,50	1,00	0,08660	0,543	0,04349	8,70
0,50	2,00	0,08521	0,534	0,03365	6,73
1,00	0,50	0,14496	0,957	0,04302	4,30
1,00	1,00	0,14804	0,979	0,02120	2,12
1,00	2,00	0,15488	1,027	0,02726	2,73
1,50	0,50	0,20844	1,407	0,09327	6,22
1,50	1,00	0,21710	1,468	0,03192	2,13
1,50	2,00	0,23299	1,581	0,08066	5,38

En aquest cas es va tenir en compte la concentració de 0,25 mg/L de ClO₂ per a realitzar els patrons mixtes. També, com en el cas anterior, els errors relatius són més petits a concentracions més altes de diòxid de clor. Es pot observar també en aquest segon assaig que les absorbàncies del clor són molt petites. Aquest fet permet concloure que les interferències creades pel clor són menyspreables a concentracions menors de 2 mg/L.

4.4. Assajos amb aigua real

Un cop arribats a aquest punt, es van voler realitzar patrons mixtes de diòxid de clor enrasats amb aigua de l'aixeta, per a determinar la quantitat de diòxid de clor present en l'aigua de l'aixeta.

Malgrat tot, quan es va realitzar aquesta prova, hi va aparèixer terbolesa a l'aigua, fruit de la precipitació d'alguna substància.

Aquest fet impedia la lectura de la concentració de diòxid de clor amb l'espectrofotòmetre, de manera que es va procedir a determinar la causa d'aquesta terbolesa. Per fer-ho, es van preparar diferents dissolucions, totes d'uns 200 mg/L però de diferents substàncies, i es va mesurar la terbolesa a l'afegir reactiu LMB. Val a dir que en totes les dissolucions es va afegir una certa quantitat de diòxid de clor. En la següent taula es mostren els resultats d'aquest experiment:

Taula 5. Estudi de terbolesa utilitzant diferents sals

Compost dissolt	Terbolesa
Aigua destil·lada	2,97
Aigua de l'aixeta	28,1
Hidrogencarbonat de potassi	3,10
Clorur de potassi	3,15
Nitrat de potassi	3,20
Sulfat de potassi	16,4

Es pot observar que, hi ha una certa terbolesa en tots els patrons preparats, causades per la coloració del blau de metilè. Ara bé, s'observa una gran diferència de l'aigua de l'aixeta i la dissolució de sulfat de potassi amb totes les altres dissolucions, amb terbolesa més pròxima al patró realitzat amb aigua destil·lada. Per tant, es pot afirmar que la terbolesa ve donada per la precipitació dels sulfats amb el reactiu leuco-blau de metilè.

Posterior a aquest experiment, es va realitzar un altre enrasant els patrons de diòxid de clor i LMB amb diferents aigües comercials. A continuació es mostra una taula amb la concentració de sulfats de cadascuna d'aquestes aigües i la terbolesa dels patrons.

Taula 6. Estudi de terboles amb diferents aigües comercials

Concentració de sulfats	Terbolesa
0	3,49
12,5	4,20
21,3	6,36

Com es pot veure, a mida que augmenta la concentració de sulfats a les mostres, també augmenta la terbolesa. Això comporta que, per a poder realitzar lectures a l'espectrofotòmetre de diòxid de clor, s'han d'eliminar els sulfats, ja que reaccionen amb el reactiu LMB formant un precipitat i impossibiliten el mètode.

4.4.1. Possibles solucions a la presència de sulfats

Un cop aclarit quina substància és la que creava la terbolesa que impedia la lectura del diòxid de clor mitjançant aquest mètode, es va procedir a buscar una possible solució que permetés determinar la

concentració de diòxid de clor en aigües que continguessin sulfats. Els dos mètodes provats en aquest projecte per aconseguir aquest objectiu, són els següents:

- Fer ús de l'1,2-dicloroetà per realitzar l'extracció del blau de metilè i així eliminar la terbolesa.
- Fer precipitar els sulfats mitjançant clorur de bari i filtrar la mostra amb dos tipus de filtre diferent per comprovar amb quin dels dos la concentració de diòxid de clor disminueix menys.

En primer lloc, es va realitzar una extracció dels patrons que contenien sulfats mitjançant l'1,2-dicloroetà, seguint les instruccions exposades al procediment analític. Als patrons resultants no hi apareixia terbolesa, de manera que es van poder llegir a l'espectrofotòmetre obtenint els següents resultats:

Taula 7. Assaig de patrons amb sulfat mitjançant extracció

[ClO ₂] (ppm)	Absorbància
0,21	0,032171
0,42	0,054922
0,63	0,0784
1,05	0,13857

Aquests resultats es van representar mitjançant una gràfica per observar la linealitat de la recta.

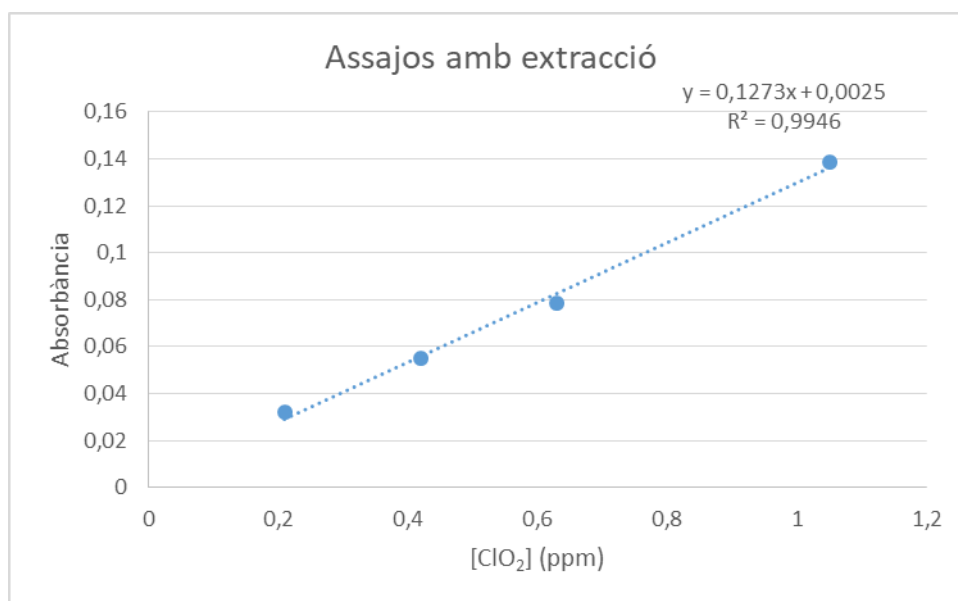


Figura 4. Recta de calibratge realitzada amb extracció

Es pot observar que amb extracció també s'obté una recta amb un alt coeficient de correlació, fet que prova que aquesta variant del mètode també és vàlida i que, a més, elimina la interferència que creen els sulfats al mesclar-se amb leuco-blau de metilè.

Per altra banda, es va fer precipitar els sulfats mitjançant clorur de bari d'una dissolució que contenia només diòxid de clor i sulfats. Després d'això es van provar dos mètodes de filtració. En primer lloc, utilitzant una xeringa i fent passar la dissolució per un filtre per a cromatografia de 0,45 µm de porus fet del material PET. En segon lloc, realitzant una filtració de buit, amb un filtre de nitrocel·lulosa també de 0,45 µm de porus. Després d'això i de comprovar que s'eliminava completament el precipitat de sulfat de bari, es van preparar els patrons barrejats amb el reactiu LMB. En ambdós casos hi havia la mateixa concentració de diòxid de clor, de manera que al llegir les absorbàncies es van comparar entre ells i amb un patró enrasat amb aigua destil·lada d'igual concentració. Els resultats es mostren en la següent taula:

Taula 8 Comparació dels tipus de filtració.

Patró	Absorbància
Aigua destil·lada	0,1204
Filtració amb xeringa	0,0952
Filtració de buit	0,0895

Cal recordar en aquest punt, que el diòxid de clor és molt volàtil, de manera que al realitzar la filtració és molt probable que es perdi una certa quantitat d'aquest compost. S'ha deduït que és aquest el motiu pel que disminueixen les absorbàncies al realitzar la filtració i, com es pot observar a la taula anterior, la filtració amb la que menys disminueix l'absorbància és la realitzada amb xeringa mitjançant un filtre de cromatografia fet de PET. Tenint en compte aquest fet, es van realitzar dues rectes de calibratge, representades en el següent gràfic, per observar de forma quantitativa i qualitativa com disminuïa el pendent de la recta al filtrar els patrons:

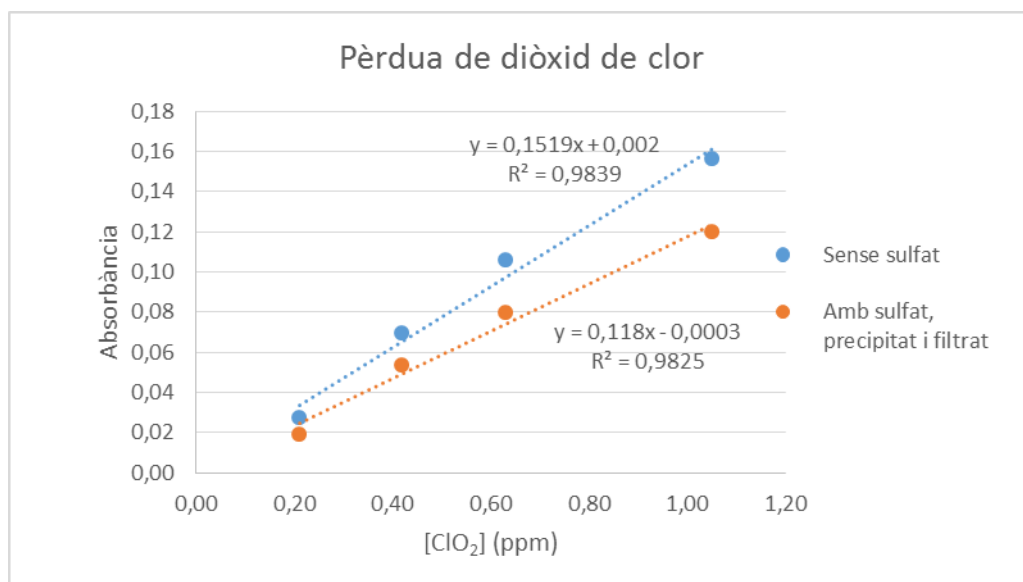


Figura 5. Rectes de calibratge: una amb sulfats i filtrada, i l'altra sense

Com es pot observar en l'anterior gràfic, hi ha una certa pèrdua de diòxid de clor pel motiu explicat anteriorment. Malgrat tot, també s'observa que la linealitat es manté tot i realitzar la filtració (tot i haver preparat pocs patrons per realitzar aquesta prova).

Després d'haver presentat les dues possibles solucions a la interferència creada pels sulfats, caldrà aprofundir sobre aquest aspecte en futurs treballs. D'aquesta manera queden possibles vies d'investigació per a seguir aprofundint en aquest mètode del blau de metilè.

Part 2:

Anàlisi

sensorial

5. Anàlisi sensorial de compostos químics

L'aigua és un dels béns més preuats de la Terra. Una petita part de l'aigua prové dels pous subterranis i dels rius, i és la que es destina a tractaments de potabilització per a transformar-la en aigua de consum que compleixi amb els reglaments vigents de cada país. Aquesta tasca és vital per garantir la seguretat de les persones i per assegurar la qualitat de l'aigua. Fent referència a la introducció d'aquest projecte, s'ha esmentat que hi ha dos principals paràmetres que determinen la qualitat de l'aigua, la inexistència de substàncies que puguin ser perjudicials per a la salut i el control de la presència de certes substàncies que puguin afectar a l'efecte organolèptic que causa l'aigua. Aquesta segona part del treball se centra en l'estudi a nivell sensorial de l'aigua.

5.1. Introducció a l'anàlisi sensorial d'aigües de consum

Els reglaments corresponents a la normativa i legislació dels països respecte a les substàncies que pot haver-hi present a l'aigua regeixen els mínims controls de qualitat per a garantir la salut dels consumidors. El nivell d'exigència pel que fa a la qualitat de l'aigua, però, ha anat augmentat, cosa que ha fet que els éssers humans desenvolupessin un estudi sobre les propietats organolèptiques de certs compostos en l'aigua. Gran part de les empreses de abastament d'aigua, com és el cas d'AGBAR, han desenvolupat estudis que van més enllà dels límits de salubritat i se centren en els límits de percepció per mitjà dels sentits de substàncies presents en l'aigua per la majoria de consumidors i en l'efecte que produeixen.

Tot i que per definició l'aigua és insípida i inodora, el procés de potabilització pot no garantir aquestes propietats. És per això que resulta necessari el desenvolupament d'una normativa més estudiada respecte a les propietats organolèptiques de l'aigua de consum, com determinar quines són les substàncies que aporten olor i gust en l'aigua i quin és l'efecte que provoquen en els consumidors.

Seguint aquesta línia d'investigació, la companyia d'Aigües de Barcelona va començar fa uns 25 anys a desenvolupar un grup de tastadors d'aigua anomenats panelistes. Es tracta de persones amb facilitat per a detectar gustos i olors que a més han estat entrenades per a descriure de forma normalitzada els gustos i olors que detecten. Per a poder extreure conclusions útils i viables l'entrenament dels panelistes és de vital importància.

5.2. Entrenament dels panelistes

Els estímuls rebuts pels sentits d'un ésser humà, són qualitats completament subjectives del propi entorn. Cada persona els rep d'una manera diferent, i no causa la mateixa impressió ni la mateixa resposta de cadascun de nosaltres. Per aquest fet l'anàlisi sensorial és una ciència inexacte, molt oberta a diferents interpretacions. Malgrat tot, l'estudi sensorial de certs productes, alimentaris

sobretot, s'ha anat homogeneïtzant de manera que els panelistes han estat entrenats per a poder descriure els estímuls rebuts el més objectivament possible. Per aconseguir-ho l'entrenament ha intentat trobar una sèrie de trets característics per a cada tipus d'estímul rebut al realitzar una prova sensorial, en aquest cas d'olors i gustos, els quals es representen en uns diagrames anomenats rodes.

5.2.1. Roda d'aigua potable

Aquesta és la roda de gustos i olors que s'utilitza a Aigües de Barcelona. S'ha elaborat mitjançant uns termes que, sovint, han tingut en compte les característiques organolèptiques de les aigües analitzades habitualment.

La roda està dividida en tres grans seccions, les quals busquen normalitzar els estímuls que es reben a través dels sentits del gust i de l'olfacte, i les sensacions que provoquen aquests estímuls:

- Pel que fa al gust, situat a la part superior dreta, apareixen els quatre tipus clàssics: dolç, salat, amarg i àcid. Mentre que el gust salat va molt relacionat a aigües fortament mineralitzades, el dolç, l'amarg i l'àcid estan relacionats amb una baixa mineralització.
- Les sensacions, que es troben a continuació del gust en sentit horari, serveixen per determinar certes característiques, com si l'aigua és picant, aspra... Aquest aspecte del tast d'aigües té una càrrega fortament subjectiva.
- Finalment, pel que fa a les olors, n'hi pot haver una gran varietat en l'aigua de consum, i el seu origen pot ser degut a la presència de productes químics en l'aigua, al tractament de desinfecció que ha seguit una determinada aigua o a productes formats en el sistema de distribució. Aquestes olors es classifiquen en dos grans grups, les olors químiques i les olors naturals. Val a dir, però, que la seva classificació més específica és molt subjectiva, de manera que sovint, un mateix compost pot identificar-se de forma diferent entre diferents panels de tast.

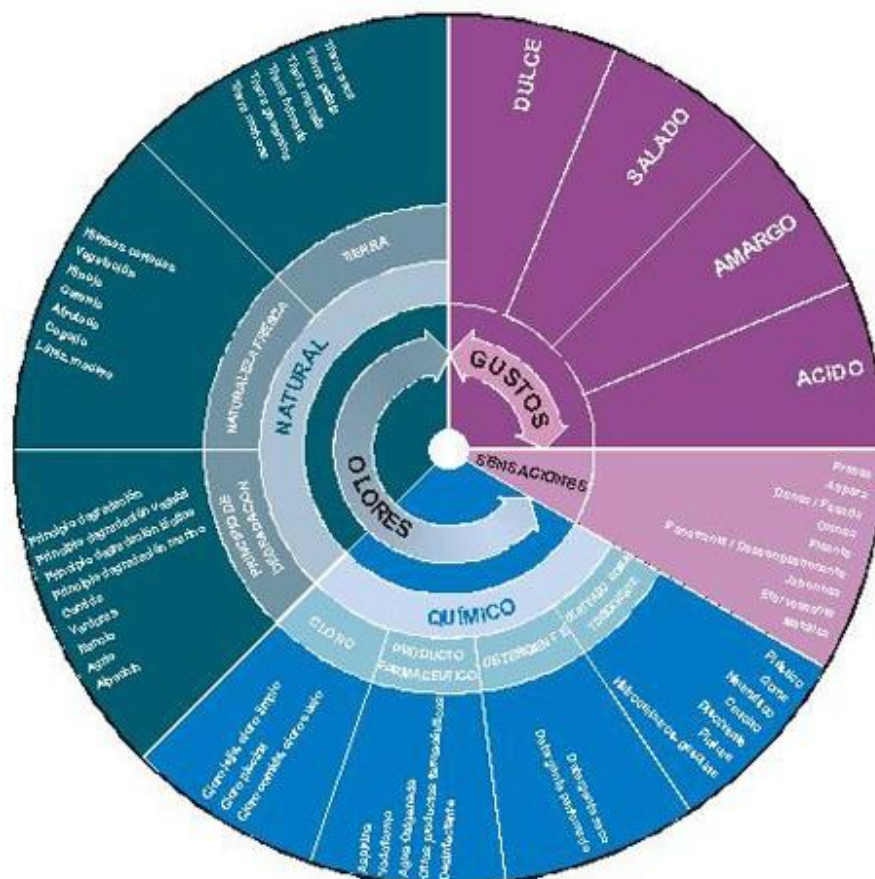


Figura 6. Roda d'aigua potable. Font: AGBAR

5.2.2. Roda d'aigua residual

En aquest, òbviament, es treballa únicament la faceta de les olors en les aigües residuals. És un dels punts més importants, ja que les males olors poden representar un problema de gran magnitud sobretot pels nuclis de població establerts als voltants d'estacions de depuració d'aigües residuals, especialment a l'estiu.

Per mesurar l'olor es fa servir una tècnica anomenada olfactometria. L'escala d'intensitat de les olors pren com a referència el butanol, i les mostres analitzades estan diluïdes en aire tractat lliure d'olors. També existeix una escala que serveix per determinar com de desagradable és una olor.

A part d'això, també es va elaborar una roda molt semblant a l'existent per l'aigua potable, desestimant la part del gust per raons òbvies. Les sensacions, en aquest cas es limiten a les percebudes a través de l'olfacte, pel que les diferències amb les olors pròpiament dites són molts subtils.

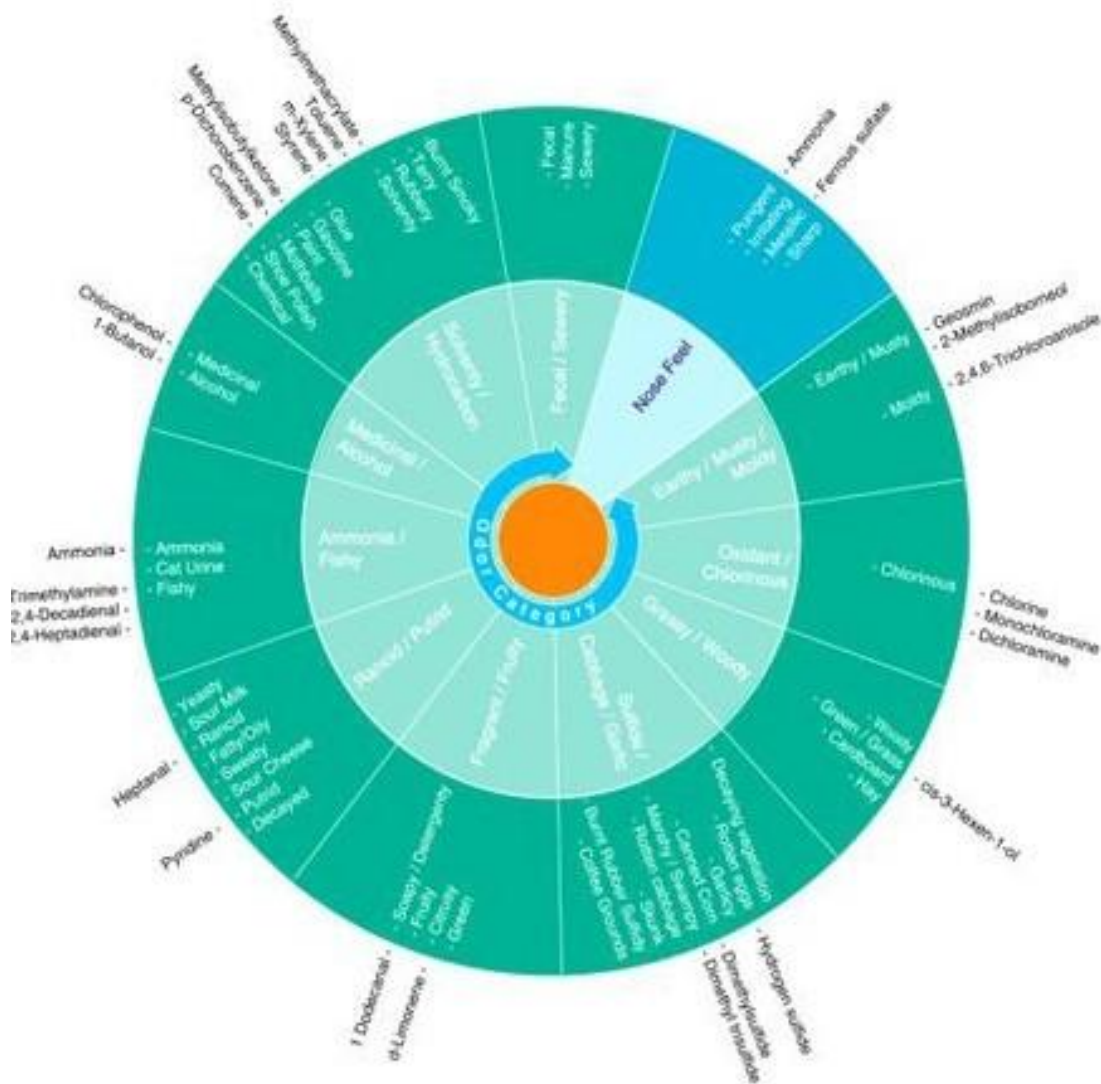


Figura 7. Roda d'aigua residual. Font: AGBAR.

5.3. Tècniques d'anàlisi sensorial

Després d'haver estat entrenats, els panelistes han de realitzar sessions de tast que serviran per a poder extreure conclusions sobre l'efecte organolèptic que produeixen determinades substàncies presents en l'aigua. Existeixen diferents tipus d'experimentació que permeten determinar l'efecte organolèptic dels compostos en l'aigua.

Per una banda, si l'estudi correspon a un conjunt de compostos volàtils, les proves realitzades són fonamentalment d'olfacte. Aquest tipus de proves es preparen en matrassos Erlenmeyer de 500 mL de volum i han d'estar a uns 45°C de temperatura.

Per altra banda, si els compostos sotmesos a estudi són inorgànics es realitzen majoritàriament proves de gust. Això és degut a que, normalment, aquests compostos no són tan volàtils. En aquest cas, les mostres han d'estar a una temperatura de 25°C.

En aquest projecte es desenvolupa un únic tipus de prova per a varies substàncies, totes inorgàniques. Per tant, es realitzen proves de gust, i la tècnica a realitzar ve explicada a continuació.

5.3.1. Llindar de percepció

Aquesta tècnica es realitza mitjançant una sèrie de tests triangulars (normalment 8) als quals una de les mostres és estimulada pel compost del qual es vol determinar el llindar de detecció. La concentració dels triangles és ascendent i segueix per normativa la llei de Weber-Fechner seguint així una progressió geomètrica. Aquesta llei ve exposada en l'apartat de fonaments teòrics de la percepció de compostos en l'aigua (1.5).

Els tests triangulars dels quals es compon la prova de llindar de percepció consisteixen en la presentació de tres mostres al panelista, dos de les quals són iguals i la tercera diferent a les altres. En aquest projecte, la metodologia seguida ha estat presentar una mostra estimulada i les altres dues sense alterar; però també existeix l'altra possibilitat per a realitzar la prova. La funció del panelista és determinar quina de les tres mostres és la diferent.

5.4. Factors que influeixen en l'avaluació sensorial

L'àmbit de la química sensorial engloba una sèrie de factors que poden influir en el desenvolupament de les experimentacions i al contingut dels resultats de les sessions de panel. La major part d'aquests factors tenen a veure amb el fet que es treballa amb éssers humans i els seus sentits per extreure conclusions. Això pot provocar una sèrie d'errors en els resultats. Els factors que poden provocar errors o males interpretacions de les mostres, s'exposen a continuació, dividits en dos blocs.

5.4.1. Factors físics

- **Realçament o supressió.** Aquest tipus de factor correspon a l'increment o reducció de la intensitat percebuda d'un estímul per l'efecte d'un altre. També es pot donar el cas que, en una mostra dopada amb dues substàncies, la presència d'una faci augmentar la sensibilitat de l'altra, donant com a resultat un veredict de major sensibilitat per a la mostra més detectada.
- **Adaptació.** Aquest fenomen correspon a un decreixement de la sensibilitat cap a la percepció d'un estímul. Aquest efecte pot provocar grans variabilitats en la determinació de proves com, per exemple, els llindars de percepció d'una substància, ja que en aquest tipus es presenten un gran nombre de mostres dopades al panelista.

5.4.2. Factors psicològics

- **Error d'expectació.** Si hi ha un excés d'informació pel que fa a la naturalesa de la mostra o la prova realitzada abans de realitzar el tast, pot influenciar la seva avaluació i condicionar-lo a l'hora de donar un veredict. És important, per tant, donar la mínima informació necessària abans de realitzar el tast.
- **Error d'habitució.** Aquest error apareix quan el panelista és sotmès a l'anàlisi de mostres similars entre elles. El panelista tendeix a repetir les puntuacions deixant de fixar-se en els possibles canvis que hi puguin haver. Aquest factor és bastant comú però també és fàcilment evitable alternant els tipus de producte sota estudi i la tècnica d'avaluació sensorial a realitzar.
- **Error per presència d'estímuls no premeditats.** Els panelistes es poden veure influïts per estímuls irrellevants percebuts al llarg de la sessió com poden ser l'ordre de les mostres, la quantitat d'aquestes, la codificació assignada a les mostres o l'aspecte del recipient on es presenten. Per evitar aquest tipus d'errors, s'han d'ometre tots els estímuls no premeditats.
- **Error lògic.** Aquest fenomen es presenta quan els panelistes relacionen certs productes amb un tipus de percepció sensorial. Això es pot evitar no donant cap tipus d'informació al panelista i, si es tracta d'una substància que dóna coloració a la mostra, presentar-la en un tipus de recipient on no es permeti percebre el color.
- **Ordre de presentació de les mostres.**
 - Efecte de contrast. Si es presenta una mostra de baixa qualitat just després d'una de bona qualitat, aquesta sempre tendirà a ser puntuada més negativament que si es presentés amb una mostra de característiques similars.
 - Efecte de grup. Si entre un grup de mostres de mala qualitat se'n presenta una de bona qualitat, aquesta rebrà una puntuació més baixa degut a pertànyer a un grup de mostres mal puntuades.
 - Efecte dels patrons de presentació. Es tracta de l'elecció per part del panelista d'un patró determinat a l'hora de realitzar un veredict.
 - Error de temps. Si es tracta d'una sessió de llarga duració i amb moltes mostres o amb un tipus de mostra que aparegui molts cops, el panelista serà molt més receptiu en les primeres mostres que en les últimes. Per tant, és important organitzar bé les sessions de tast, ordenar bé les mostres i realitzar certs descansos entre un número concret de mostres presentades.
- **Suggerió mútua.** El veredict d'un panelista es pot veure afectat pel d'un altre. És imprescindible per evitar aquest fenomen que no hi hagi traspàs d'informació entre ells ni permetre realitzar ningun tipus de reacció o opinió referent a les mostres.
- **Falta de motivació.** És important crear un ambient de confort en les sessions de panel de manera que el panelista faci un bon treball. Els panelistes han de saber que el seu veredict

és important i se li han d'associar determinades responsabilitats, de manera que augmentarà el nivell de concentració i la consistència de les seves anotacions.

5.5. Fonaments teòrics de la percepció de compostos en aigua

5.5.1. Llei de Weber-Fechner

Un dels punts importants a tenir en compte a l'hora de preparar les mostres és la quantitat d'estímul que és adient afegir. En el cas que ocupa aquest treball, l'estímul és el compost químic sota estudi. Per a saber quina és la quantitat de compost que cal afegir en la mostra, cal tenir presents els postulats coneguts com la llei de Weber i Fechner. Aquesta llei estableix la relació entre la intensitat d'un estímul i la percepció d'aquest.

Quan un estímul físic d'una certa intensitat és rebut per un sentit, és transmès a través d'un senyal que assoleix un detector psicològic, en aquest cas un detector gustatiu. Quan aquest senyal és captat el nervi el transforma en energia electroquímica que és transportada fins al cervell. Després de processar la senyal és quan un estímul és rebut per l'ésser humà. Això comporta que l'estímul captat es percep amb un diferencial de intensitat i amb un retràs de temps. Les lleis esmentades anteriorment expliquen la relació entre la intensitat d'un estímul i el seu grau de percepció.

- Llei de Weber

Segons els estudis que va realitzar Weber, el llindar de percepció depèn de la quantitat/intensitat d'un determinat estímul.

$$S = K \cdot \frac{\Delta I}{I} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

On:

S= percepció de l'estímul

K= fracció de Weber que expressa la perceptibilitat de l'estímul en tant per cent.

ΔI = augment d'intensitat en l'estímul

I= intensitat de l'estímul

En aquest cas, l'expressió té forma d'equació lineal de pendent K.

- Llei de Fechner

Fechner va desenvolupar els estudis de Weber introduint en la seva expressió un tractament integral, per obtenir la següent equació:

$$S = K \cdot \log(I) + C \quad (\text{Eq.5.2})$$

On C= constant d'integració.

D'aquesta manera la representació de la percepció referent a un estímul passa a tenir una relació logarítmica. En les situacions en les que la intensitat d'un estímul sigui baixa, però, va desenvolupar una modificació que correspon a la següent expressió:

$$S = K \cdot \frac{\Delta I}{I + I_0} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Això comporta que quan I és elevat, el llindar es determina amb l'expressió original, però quan és petit es determina per $K \cdot (\Delta I / I_0)$, de manera que es veurà afectat pel llindar absolut.

De tot això es pot extreure que la manera adequada de preparar les mostres és anar augmentant seguint una escala geomètrica la quantitat d'estímul afegit. Per tant, es prepararan les mostres aplicant un factor multiplicador constant.

6. Metodologia de la part sensorial

6.1. Material i reactius

El material utilitzat per a la preparació de les mostres que els panelistes han hagut d'identificar, ha estat el següent:

- Espàtula.
- Balança analítica.
- Proveta de 500 mL.
- Ampolles d'aigua de plàstic i de vidre, de 1,5 i 1 L respectivament.
- Bany.
- Termòstat.
- Vas de precipitats.

S'ha preparat diferents mostres, utilitzant substàncies diferents, les quals venen especificades a continuació:

- Aigua de consum de mineralització molt dèbil.
- Clorur de sodi.
- Sulfat de potassi.
- Clorur de potassi.
- Hidrogencarbonat de potassi.
- Nitrat de potassi.

6.2. Preparació de les mostres

En aquest cas, es realitza una prova de llinar de detecció mitjançant tests triangulars, la qual ha estat comentada amb anterioritat. Val a dir que, per a tenir unes respostes més fiables per part dels panelistes, s'han realitzat dos sèries de tests triangular, de manera que els panelistes es divideixen en dos grups, un per a cada sèrie. Per a la preparació dels triangles es porta a terme el procediment explicat a continuació:

- S'introdueixen 0,5 L d'aigua en una ampolla de plàstic de 1,5 L amb l'ajuda d'una proveta.
- S'agafa la quantitat corresponent, pesada en una balança analítica, d'un compost concret per a obtenir la concentració desitjada de l'ió estudiat. Els càlculs corresponents a la massa del compost que cal pesar, es troben als resultats d'aquesta part.
- S'afegeix el compost pesat anteriorment a l'ampolla on hi ha els 0,5 L d'aigua.
- Fent ús de la proveta, s'introdueixen 500 mL més d'aigua a la mescla, es tapa i s'agita.

- Aquest procediment es repeteix una vegada per a cada concentració desitjada, per obtenir vuit mostres d'1L, cadascuna amb una concentració diferent corresponent a cadascun dels vuit triangles.
- Per a preparar els blancs (mostres no modificades) s'introdueixen 0,5 L d'aigua bezoya a cadascuna de les altres ampolles, reservant-ne vuit de l'altra sèrie que també contindran part de la mostra amb el compost afegit.
- Finalment, de cadascuna de les mostres d'1L preparades anteriorment se n'extreuen 0,5 L per a completar l'altra sèrie.
- Cal etiquetar cada ampolla abans d'introduir cap tipus de líquid per tenir-les identificades en tot moment, però de manera que els panelistes no sàpiguin què hi ha dins.

Degut a que els compostos afegits no són volàtils i la seva concentració en les mostres no té perill de veure's disminuïda en un interval de temps petit, no cal preparar els triangles del panel el mateix dia que es realitza la prova. Un altre aspecte a tenir en compte és que, en el moment de realitzar la prova, els triangles estiguin a 25°C, ja que d'aquesta manera els matisos de gust són més perceptibles.

La nomenclatura dels etiquetatges dels triangles preparats segueix el següent esquema: s'anomenen les mostres Ax, Bx i Cx si pertanyen a la sèrie 1; i Kx, Lx i Mx si pertanyen a la sèrie 2, sent x el número del triangle (amb un interval entre 1 i 8). És important que els triangles vagin de menor a major concentració, i que les mostres amb compost afegit siguin fàcilment identificables en els triangles amb les concentracions més altes i difícils d'identificar en triangles amb concentracions baixes.

6.3. Mesures a tenir en compte per a la preparació de mostres

Després d'haver explicat el procediment a l'hora de preparar les mostres que hauran de valorar els panelistes, s'expliquen una sèrie de mesures que s'han de seguir a l'hora de preparar-les de manera que s'asseguri la seva innocuïtat.

En primer lloc, tant el material com els reactius seran d'ús exclusiu del panel per assegurar que no siguin contaminats. Per a la mateixa finalitat, les ampolles de vidre es reaprofitaran però hauran de ser netejades amb aigua de l'aixeta en primer lloc i després varies vegades amb aigua destil·lada. La preparació de les mostres també es realitzarà en una sala d'ús exclusiu per a aquesta finalitat.

6.4. Característiques de la sala de tast

Aquesta sala ha d'assegurar el confort dels panelistes per mirar de minimitzar els factors psicològics que el puguin portar a error. Per això, té una sèrie de característiques, les quals s'enumeren a continuació:

- La distribució de la sala consisteix en una taula on, al centre, s'hi col·loquen els banys termostàtics amb les mostres de la sessió.
- La temperatura de la sala ha de ser l'adequada en funció de la temperatura exterior.
- La llum natural és abundant.
- Hi ha armaris amb bates que s'hauran de posar els panelistes a l'hora de realitzar la sessió.

6.5. Desenvolupament de les sessions de panel

El procediment de les sessions del panel, independentment de la prova que es realitzi, ha de seguir els següents passos:

- Es preparen les mostres corresponents a la sessió que hauran de ser presentades als panelistes.
- Es prepara el bany termostàtic a 25°C, ja que es tracta de compostos inorgànics i a proves de sabor.
- S'introdueixen 45 minuts abans de la sessió les mostres al bany de 25°C.
- Al principi de cada sessió s'ha de realitzar una petita explicació sobre la metodologia que han de seguir els panelistes, sense donar cap informació sobre les mostres.

Per evitar factors que puguin influir a la interpretació errònia dels panelistes davant d'una mostra o als factors explicats amb anterioritat, s'han de seguir una sèrie de premisses. Les ampolles on apareixen les mostres han de ser de vidre opac, codificades de manera que tan sols el coordinador de la sessió conegui el seu contingut. A més, a cada sessió les mostres aniran codificades de forma diferent i determinades a l'atzar per evitar la creació de rutines o patrons que puguin detectar els panelistes. També cal tenir en compte que el volum introduït en cadascuna de les ampolles sigui el mateix, de manera que els panelistes no realitzin cap interpretació a arrel d'aquest fet.

Per últim, cal assegurar el confort dels panelistes, cosa que s'aconsegueix amb els següents punts:

- Ha d'haver-hi un ambient distès amb diàleg present, tot i que limitat.
- S'ha de realitzar una pausa a meitat de la sessió per evitar possibles errors explicats anteriorment.
- Es procura anar variant els tipus de test realitzats per a què les sessions siguin dinàmiques i no es tornin rutinàries evitant també possibles errors causats per desmotivació, entre d'altres.

7. Resultats de la part sensorial

En aquest apartat es representaran els resultats obtinguts en les proves realitzades a cadascuna de les sessions de panel. Com s'ha explicat anteriorment, la prova realitzada s'anomena triangles, de manera que en dues de les tres ampolles d'un mateix número hi ha aigua sense el compost a estudiar, i en l'altra ampolla del triangle sí que hi és present aquest compost. El panelista, en aquest cas, ha de marcar en quina de les tres ampolles del triangle creu que ha detectat alguna diferència. S'han realitzat tres sessions de tasts per a cadascuna de les sals emprades per a tenir un nombre significatiu d'assajos realitzats i poder calcular el llindar aproximat de detecció de la substància. Per fer-ho, s'ha calculat la mitjana geomètrica de les concentracions en les que el panelista realitzava el primer encert. Val a dir que, al ser els triangles de concentració creixent, només s'han donat per vàlids els encerts si en tots els consecutius també hi havia hagut encert.

Com es disposava d'estudis previs de certs ions que també han estat presents en aquest treball (en concret l'ió nitrat i l'ió sulfat), per a escollir la concentració base de catió potassi es va fer ús d'aquests estudis previs. Per les altres substàncies (hidrogencarbonat de potassi i clorur de potassi) en les quals no s'hi havia aprofundit, es van agafar les concentracions de potassi semblants a les dues primeres (nitrat de potassi i sulfat de potassi). El conjunt de concentracions escollides per a cada substància i les masses pesades corresponents de cada sal (tenint en compte el pes molecular de cada compost), es mostren en la taula a continuació:

Taula 9. Conjunt de concentracions i masses per a la preparació de mostres

K ₂ SO ₄	Conc.(mg/L)	39,50	59,25	88,90	133,30	200,00	300,00	450,00	675,00
	Massa (g)	0,0882	0,1324	0,1985	0,2978	0,4468	0,6702	1,0053	1,5079
KNO ₃	Conc.(mg/L)	10,30	18,00	31,50	55,20	96,50	169,00	295,80	517,10
	Massa (g)	0,0266	0,0466	0,0815	0,1427	0,2495	0,4370	0,7648	1,3371
KCl	Conc.(mg/L)	8,39	14,73	25,75	45,06	78,80	138,00	241,40	422,30
	Massa (g)	0,0160	0,0281	0,0491	0,0859	0,1502	0,2631	0,4602	0,8052
KHCO ₃	Conc.(mg/L)	8,39	14,73	25,75	45,06	78,80	138,00	241,40	422,30
	Massa (g)	0,0215	0,0377	0,0659	0,1154	0,2017	0,3533	0,6180	1,0811

El càlcul del llindar de detecció de les substàncies s'ha realitzat mitjançant dos procediments diferents, els quals s'exposen a continuació:

- Es realitza la mitjana geomètrica de les concentracions que comprenen l'últim error i el primer encert de cada panelista per a determinar el llindar de cadascun dels tastadors. Posterior a això, es realitza la mitjana geomètrica del conjunt de llindars calculats per a cada panelista.
- Es representa el percentatge d'encerts per a cada triangle entre tots els panelistes en funció del logaritme neperià de la concentració del catió potassi, seguint la llei de Weber-Fechner

que estableix la regressió lineal entre la percepció d'un estímul i el logaritme de la intensitat del mateix. Després, es realitza la regressió lineal de la dispersió de punts obtinguts i es realitza el càlcul adequat per extrapolar la concentració de potassi a partir del qual el 50% de panelistes encerten tots els triangles.

Les característiques de les sessions dedicades a la determinació del llindar de detecció de cadascuna de les sals esmentades anteriorment, es defineixen a continuació:

1. Tipus de prova: gust.
2. Tècnica implementada: llindar de percepció segons el test 3AFC (three ascendant forced choice) per normativa ASTM.
3. Substància sota estudi: ió potassi.
4. Aigua de base: aigua comercial de mineralització molt dèbil.
5. Panel: entrenat.
6. Temperatura de les mostres: 25°C en la sèrie 1 i temperatura ambient en la sèrie 2.
7. Factor multiplicador de la concentració d'estímul entre triangles: 1,5 en el sulfat de potassi i 1,75 en la resta de casos.

7.1. Llindar de detecció calculat per la mitjana geomètrica

Com s'ha explicat anteriorment, s'han realitzat dos maneres de calcular el llindar de detecció d'una substància. A continuació es mostra, per a cada substància, el càlcul del llindar personal de cada panelista mitjançant la mitjana geomètrica de les concentracions entre l'últim error i el primer encert. Aquests llindars es mostren en forma de taula, on s'observen també els errors i encerts de cada panelista. Finalment també apareix el llindar de detecció global com la mitjana geomètrica del llindar de detecció de cada panelista.

7.1.1. Sulfat de potassi

Taula 10. Errors i encerts amb sulfat de potassi

Triangle	1	2	3	4	5	6	7	8	Llindar individual (mg/L)		
Concentració 2 K ⁺ (mg/L)	39,50	59,25	88,90	133,30	200,00	300,00	450,00	675,00	(Mitjana Geomètrica)		
ln C	3,68	4,08	4,49	4,89	5,30	5,70	6,11	6,51		Resp. Correctes	
Nombres											
X.B.									163,28	4	Sessió 1
M.B.									163,28	4	
A.F.									48,38	7	
X.M.									163,28	4	
M.L.									367,42	2	
X.B.									244,95	3	Sessió 2
MR.									48,38	7	
A.F.									108,86	5	
M.L.									244,95	3	
X.M.									163,28	4	
A.B.									244,95	3	Sessió 3
MR.									48,38	7	
M.C.									48,38	7	
M.L.									551,14	1	
X.M.									551,14	1	

Mitjana geomètrica: Llindar Global 154,69

7.1.2. Nitrat de potassi

Taula 11. Errors i encerts amb nitrat de potassi

Triangle	1	2	3	4	5	6	7	8	Llindar individual (mg/L)	Resp. Correctes	
Concentració 2 K ⁺ (mg/L)	10,30	18,00	31,50	55,20	96,50	169,00	295,80	517,10	(Mitjana Geomètrica)		
ln C	2,33	2,89	3,45	4,01	4,57	5,13	5,69	6,25			
Nombres											
X.B.									72,98	4	Sessió 1
MB.									23,81	6	
MC.									41,70	5	
X.M.									223,58	2	
ML									223,58	2	
X.B.									127,70	3	Sessió 2
MR.									23,81	6	
MB.									41,70	5	
ML									41,70	5	
X.M.									127,70	3	
X.B.									72,98	4	Sessió 3
MR.									13,62	7	
A.B.									41,70	5	
MC.									13,62	7	
ML									72,98	4	
X.M.									41,70	5	

Mitjana geomètrica: Llindar Global 53,27

7.1.3. Clorur de potassi

Taula 12. Errors i encerts amb clorur de potassi

Triangle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Llindar individual (mg/L)	Resp. Correctes	
Concentració 2 K ⁺ (mg/L)	8,39	14,73	25,75	45,06	78,80	138,00	241,40	422,30	739,00	1293,30	(Mitjana Geomètrica)		
In C	2,13	2,69	3,25	3,81	4,37	4,93	5,49	6,05	6,61	7,16			
Nombres													
X.B.											182,52	4	Sessió 1
M.B.											59,59	6	
X.M.											182,52	4	
ML											182,52	4	
M.B.											182,52	4	Sessió 2
M.R.											59,59	6	
M.C.											59,59	6	
ML											104,28	5	
X.M.											104,28	5	Sessió 3
M.B.											59,59	6	
A.F.											558,64	2	
M.C.											34,06	7	
ML											59,59	6	
X.M.											319,29	3	
Mitjana geomètrica: Llindar Global											112,96		

7.1.4. Hidrogenercarbonat de potassi

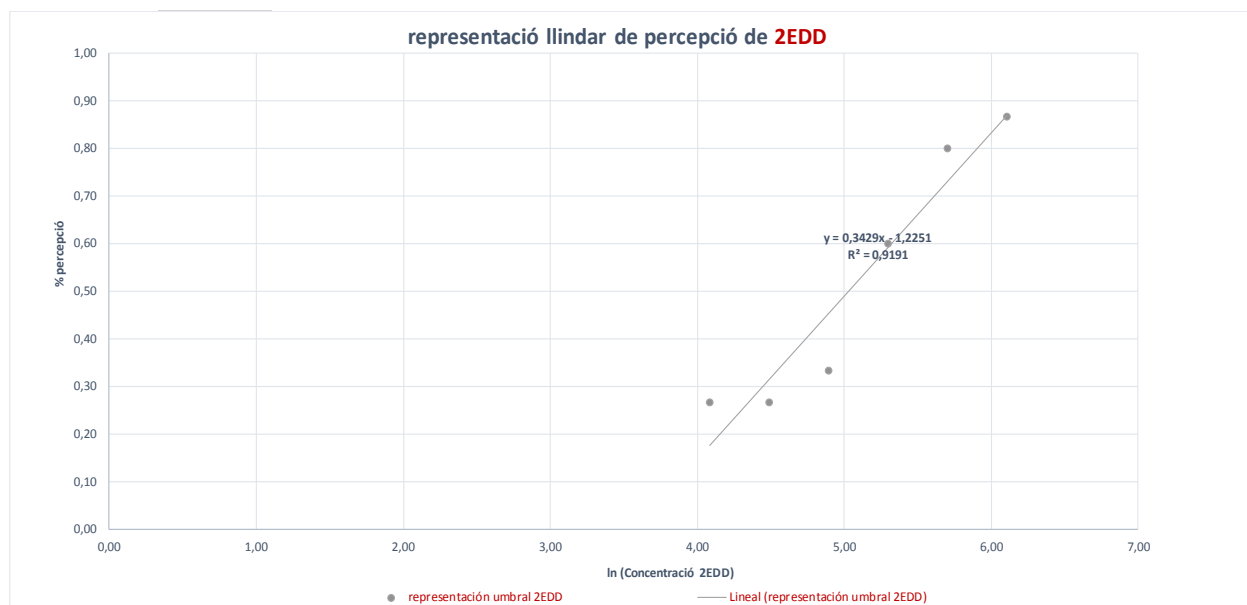
Taula 13. Errors i encerts amb bicarbonat de potassi

Triangle	1	2	3	4	5	6	7	8	Llindar individual (mg/L)	Resp. Correctes	
Concentració 2 K^+ (mg/L)	8,39	14,73	25,75	45,06	78,80	138,00	241,40	422,30	(Mitjana Geomètrica)		
ln C	2,13	2,69	3,25	3,81	4,37	4,93	5,49	6,05			
Nombres											
X.B.									104,28	3	Sessió 1
M.B.									59,59	4	
M.C.									34,06	5	
X.M.									59,59	4	
M.L.									59,59	4	
A.F.									182,52	2	Sessió 2
M.C.									19,48	6	
M.B.									11,12	7	
M.L.									11,12	7	
X.M.									34,06	5	
X.B.									104,28	3	Sessió 3
M.B.									34,06	5	
A.H.									104,28	3	
M.C.									11,12	7	
X.M.									104,28	3	
R.D.									104,28	3	

Mitjana geomètrica: Llindar Global 46,65

7.2. Llindar de detecció calculat per la llei de Weber-Fechner

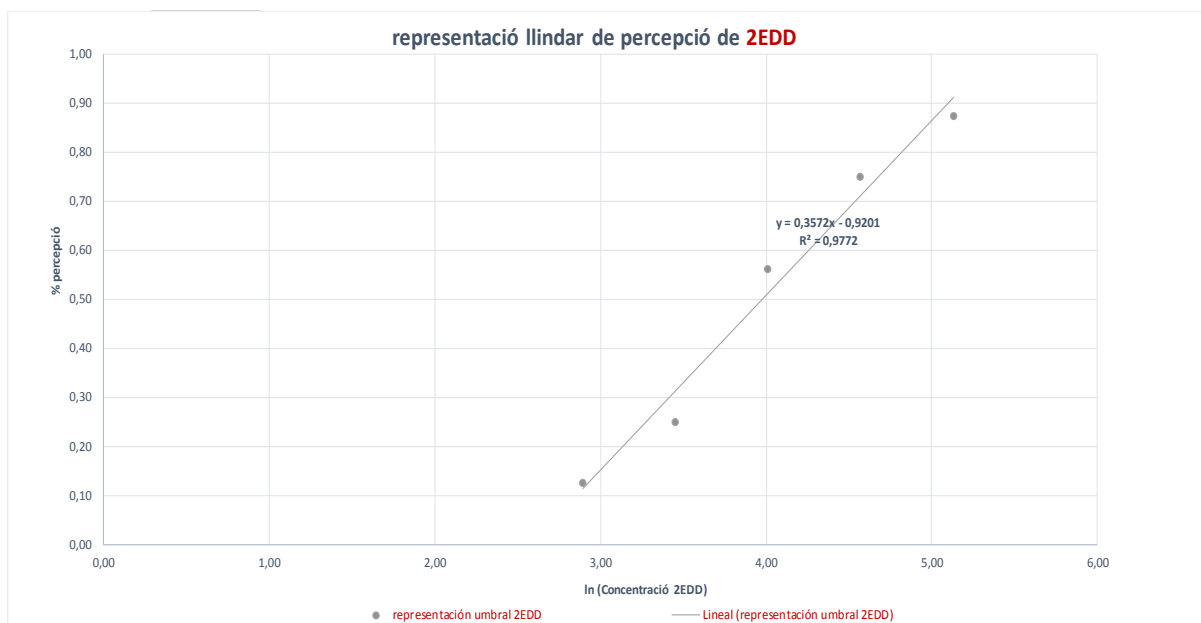
7.2.1. Sulfat de potassi



Llindar 50% : 153,05 ppt 2EDD

Figura 8. Representació del llindar de sulfat de potassi

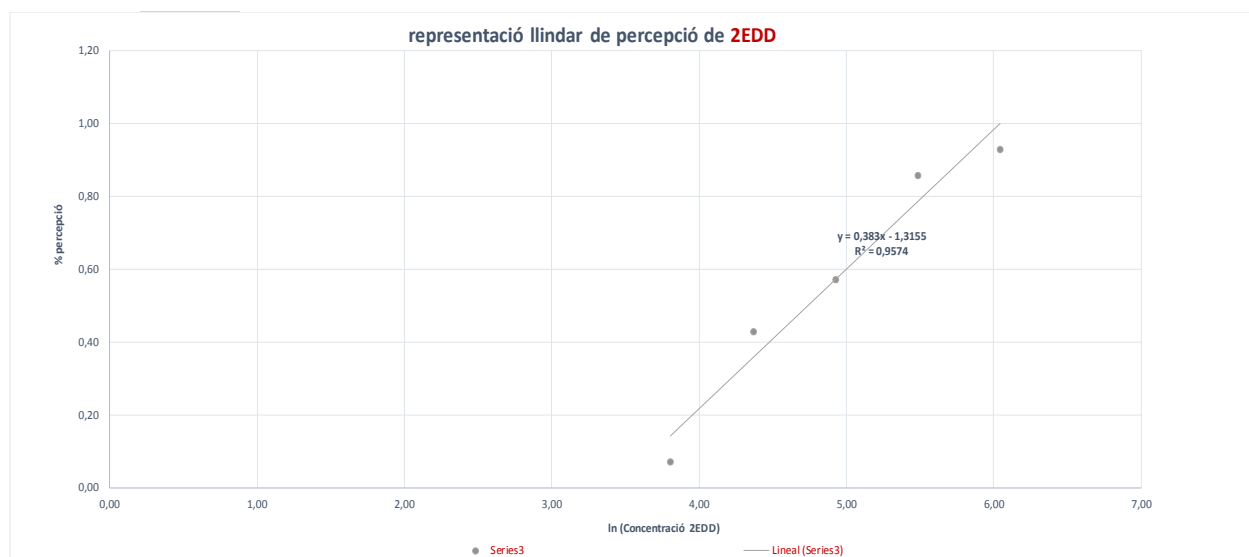
7.2.2. Nitrat de potassi



Llindar 50% : 53,26 ppt 2EDD

Figura 9. Representació del llindar de nitrat de potassi

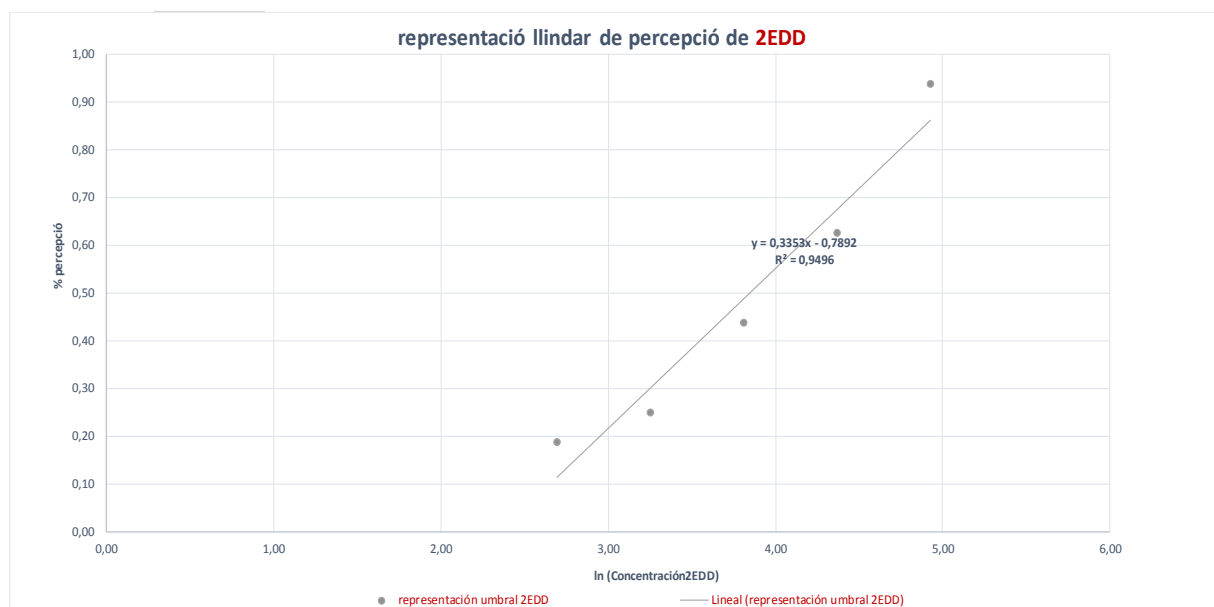
7.2.3. Clorur de potassi



Llindar 50% : 114,48 ppt 2EDD

Figura 10. Representació del llindar de clorur de potassi

7.2.4. Hidrogencarbonat de potassi



Llindar 50% : 46,78 ppt 2EDD

Figura 11. Representació del llindar d'hidrogencarbonat de potassi

7.3. Anàlisi dels resultats

Després d'haver presentat els resultats corresponents a les sessions de panel, amb els encerts i els errors de cada panelista en cada sessió, cal analitzar aquests resultats. En primer lloc, s'ha elaborat a continuació una taula en la que es pot observar el llindar de detecció de cadascun dels compostos calculat pels dos mètode diferents:

Taula 14. Resum dels llindars calculats

Compost	Llindar 1r mètode (mg/L)	Llindar 2n mètode (mg/L)
Sulfat de potassi	154,69	153,05
Nitrat de potassi	53,27	53,26
Clorur de potassi	112,96	114,48
Hidrogencarbonat de potassi	46,65	46,78

Com es pot comprovar a la taula anterior, malgrat no observar-se diferències significatives dels resultats segons el mètode utilitzat, hi ha una gran discrepància en la concentració llindar de detecció de l'ió potassi segons la substància emprada. A més a més, en les taules on s'especifiquen els encerts i els errors de cadascun dels panelistes, hi apareix una gran dispersió. Aquest fet pot venir donat vàries raons. En primer lloc, pot ser que en alguns dels dies el panelista en qüestió que realitza menys encerts no estigués del tot concentrat o hi hagués algun factor extern que influís en la seva avaluació sensorial. També, si en algun cas un panelista ha realitzat més encerts que la resta, pot haver estat degut a l'atzar, ja que se'ls demanava que responguessin en cadascun dels triangles encara que no notessin cap diferència entre ells. Un altre factor que pot haver influït és que, en les sessions de tast, hi havia una sèrie que es dipositava en un bany a 25°C, mentre que l'altre estava a temperatura ambient o inclús a temperatura més baixa. Això pot haver comportat que les substàncies es detectessin menys en els triangles de la sèrie que es trobava a una temperatura menor.

Seguretat i medi ambient

Mesures de seguretat

En el laboratori d'Aigües de Barcelona hi ha una sèrie de mesures de seguretat genèriques. Aquestes mesures no han de tenir totes a veure amb la realització del propi projecte, però sí amb l'ús de l'espai. Moltes d'aquestes normes o mesures de seguretat corresponen a les mesures generals de la majoria de laboratoris d'ús professional:

- Rebre un curs intensiu del procediment a seguir en cas d'emergència per part del responsable al teu càrrec.
- Conèixer les sortides d'emergència de cadascuna de les plantes.
- Conèixer les localitzacions dels extintors i d'altres elements de protecció contra incendis.
- Conèixer el punt de trobada fora del laboratori en cas d'evacuació.
- Rebre un curs intensiu de formació per a la prevenció de riscos laborals centrat en el desenvolupament d'activitats en un laboratori.
- Conèixer la situació de les dutxes, neteja ulls, apaga focs i farmacioles.
- Portar sempre posada la bata en qualsevol dels departaments del laboratori.
- Fer ús d'ulleres protectores sempre que sigui necessari.
- Pels productes que ho requereixin, realitzar la seva manipulació dins la campana extractora.
- Utilitzar guants de nitril quan es manipulin reactius.
- Treballar sempre amb el cabell recollit i amb calçat adequat.

Identificació dels perills dels reactius utilitzats

Taula 15. Frases H i P dels reactius a utilitzar

Reactiu	Frases de perill	Frases de prudència
Diòxid de clor	-	-
Blau de metilè	H302;H315;H319;H335	P305+P351+P338
Clorur de bari	H301;H332	P261;P264;P270; P301+P310;P304+P304;P501
Sulfat de potassi	-	-
Clorur de potassi	H319	P305+P351+P338
Nitrat de potassi	H272	P210;P280;P220;P221; P370+P378;P501
Hidrogencarbonat de potassi	-	-
Clorur d'estany dihidratat	H302;H319;H315; H317;H335	P280;P261;P302+P352;P305+P351+P338; P304+P340;P501
1,2-dicloroetà	H225;H302;H315; H319;H335;H350	P202;P210;P301+P312;P303+P361+P353; P305+P351+P338;P308+P313
Cloroform	H351;H302;H315; H373	P280;P302+P352;P301+P312; P308+P313;P332+P313;P501

Anàlisi del possible impacte ambiental

L'abocament inapropiat dels residus, en aquest cas productes químics, poden agreujar l'estabilitat de l'entorn natural. Per aquest motiu existeix un protocol de tractament de residus i una sèrie de bidons residuals que estan sota la responsabilitat dels tècnics de laboratori. D'aquest bidons n'hi ha de tres tipus: per a dissolucions aquoses vàries, per a dissolucions que contenen DPD i per a dissolucions clorades. Aquests envasos han d'estar sempre sota una campana extractora en funcionament.

Quan aquests bidons s'omplen, són transportats a la sala d'emmagatzematge de residus per tècnics de laboratori fent ús sempre de mascareta. En aquesta sala hi ha envasos de 30 litres de capacitat identificats amb les categories ja esmentades. Els bidons que contenen líquids, estan degudament inclosos en recipient de seguretat que impedeix que els possibles vessaments entrin en contacte amb el terra. També en la sala, hi ha les substàncies necessàries per a la recuperació dels possibles vessaments.

Avaluació econòmica

En aquest capítol es realitzarà una recopilació de tots i cadascun dels costos associats a la realització del projecte. Aquests costos estan compostos pel cost de material i reactius, d'equips, cost del consum d'electricitat i d'aigua i el cost de personal.

Pel que fa al cost dels equips es té en compte la vida útil i el temps d'experimentació, obtenint la següent fórmula:

$$CostEquip(€) = \frac{Cost(€)}{VidaÚtil(anys) \cdot Usuaris} \cdot \frac{Ús(mesos)}{Activitat\left(\frac{mesos}{any}\right)} \quad (\text{Eq. 8.1})$$

Pel que fa als costos associats als recursos humans es corresponen a la feina d'un graduat en enginyeria química, la implicació d'un enginyer químic veterà i en la col·laboració d'un grup de panelistes entrenats en la branca de l'anàlisi sensorial. Per a realitzar l'estimació del sou del personal s'ha tingut en compte les bases mínimes i màximes de cotització, el tipus de cotització en la seguretat social per part del treballador i l'empresa i la retenció per l'IRPF de l'any 2016.

A la següent taula es pot observar el cost dels enginyers necessaris per a desenvolupar el projecte tenint en compte el que s'ha esmentat anteriorment:

Taula 16. Tasses aplicables als enginyers.

Personal	Base mínima cotització (€/mes)	Base màxima cotització (€/mes)	Tipus cotització SS (%)	Retenció IRPF (%)	Quota empresarial SS (%)
Enginyer químic	956,10	3751,20	4,70	19	23,60
Enginyer veterà	1152,90	3751,20	4,70	24	23,60

Per a un panelista, al que se li fa un contracte temporal per part d'una empresa externa anomenada Adecco, el sou ve expressat per un altre tipus de paràmetres:

Taula 17. Tasses aplicables als panelistes

Quota empresarial a Adecco (%)	Tipus cotització SS (%)	Retenció IRPF (%)	Quota empresarial SS (%)
6	4,70	15	23,60

Tenint en compte les dades representades en les taules anteriors, el sou assignat a una persona es calcularà amb les següents expressions:

$$SouNet\left(\frac{\text{€}}{\text{mes}}\right) = SouBrut\left(\frac{\text{€}}{\text{mes}}\right) \cdot (1 - SST - IRPF) \quad (\text{Eq. 8.2})$$

$$CostEmpres = \left(1 + SSE \cdot SouBrut\left(\frac{\text{€}}{\text{mes}}\right) \right) \cdot \frac{dedicació(h)}{H.Laborables\left(\frac{h}{\text{mes}}\right)} \quad (\text{Eq. 8.3})$$

On:

SST: cotització de la seguretat social del treballador (%)

IRPF: Impost sobre la Renta de les Persones Físiques (%)

SSE: quota empresarial de la seguretat social (%)

Tenint en compte que el projecte ha constatat de dos parts, l'anàlisi econòmica també es dividirà en dos parts diferenciades.

Avaluació econòmica de l'anàlisi química

Els costos associats al desenvolupament de l'experimentació química engloben el material i els reactius utilitzats, a més de l'aigua i l'electricitat i els aparells.

Pel que fa als reactius, s'han consultat els preus a Sigma Aldrich.

Taula 18. Preus dels reactius utilitzats

Reactiu	Quantitat utilitzada	Preu/quantitat	Preu total
Diòxid de clor	20,00mL	-	-
Clor-Lleixiu	5,00mL	0,78€/L	-
Blau de metilè	1,00g	56,20€/25g	2,25€
Clorur de bari	1g	286€/100g	2,86€
Sulfat de potassi	0,2g	43€/250g	-
Clorur de potassi	0,05g	52,70€/250g	-
Nitrat de potassi	0,05g	67,90€/500g	-
Hidrogencarbonat de potassi	0,05g	40,40€/500g	-
Clorur d'estany dihidratat	45,12g	23,90€/50g	21,57€
1,2-dicloroetà	0,3L	122,50€/L	36,75€
Cloroform	0,06L	80,30€/L	4,82€
DPD	0,50g	23,90€/10g	1,20€

El cost associat al consum d'aigua ve representat a continuació:

Taula 19. Cost d'aigua

Aigua	Quantitat utilitzada	Preu/quantitat	Preu total
Aigua destil·lada	20,00L	-	-
Aigua comercial	1L	0,40€/L	0,40€

Per a determinar el cost aproximat del material utilitzat s'ha consultat l'empresa de proveïdors de cristalleria per a laboratoris vidrafoc.

Taula 20. Cost del material utilitzat

Material	Unitats	Preu/quantitat	Preu total
Matràs aforat de 25mL	4	13,93€/ud.	55,72€
Matràs aforat de 50mL	8	14,94€/ud.	119,53€
Matràs aforat de 100mL	5	17,13€/ud.	85,65€
Matràs aforat de 200mL	2	20,39€/ud.	40,78€
Pipeta aforada de 1mL	1	8,54€/12ud.	0,72€
Pipeta aforada de 2mL	1	8,69€/12ud.	0,72€
Pipeta aforada de 3mL	2	8,87€/6ud.	2,95€
Pipeta aforada de 5mL	1	8,95€/6ud.	1,49€
Pipeta aforada de 10mL	1	10,02€/6ud.	1,67€
Pipeta aforada de 20mL	1	12,70€/6ud.	2,12€
Vas de precipitats de 50mL	4	2,98€/ud.	11,92€
Vas de precipitats de 100mL	4	3,75€/ud.	15€
Vas de precipitats de 250mL	2	4,55€/ud.	9,1€
Puntes de micropipeta	5	26,60€/200ud.	0,67€
Micropipetejador	1	53,55€/ud.	53,55€
Micropipeta	1	228,78€/ud.	228,78€
Matràs Erlenmeyer de 250mL	3	9,55€/ud.	28,65€
Embut de vidre	4	12,81€/ud.	51,24€
Embut de decantació	4	63,47€/ud.	253,88€
Proveta de 10mL	1	7,18€/ud.	7,18€
Cubeta de vidre	1	32,90€/ud.	32,90€
Filtre nitrocel·lulosa 0,45µm	2	140,92€/100ud.	2,82€
Filtre PET xeringa 0,45µm	4	478,91€/400ud.	4,79€

A continuació s'especifiquen els costos associats a l'ús dels equips de laboratori:

Taula 21. Cost de l'equip utilitzat

Equip	Preu de compra	Amortització	Dedicació	Usuaris	Cost
Espectrofotòmetre UV/VIS HP	5200,00€	10 anys	3 mesos	3	43,33€
Colorímetre CLIMA PLUS	3400,00€	10 anys	3 mesos	3	28,33€
Agitador magnètic	650,00€	5 anys	3 mesos	3	10,83€
Agitador oscil·lant	1429,64€	5 anys	3 mesos	3	23,81€

Avaluació econòmica de l'anàlisi sensorial

Com en el cas anterior, es tenen en compte els costos dels reactius, el material i l'aigua utilitzada. Els reactius utilitzats es mostren en la següent taula:

Taula 22. Preu dels reactius utilitzats

Reactiu	Quantitat utilitzada	Preu/quantitat	Preu total
Sulfat de potassi	13,04g	43€/250g	2,24€
Clorur de potassi	9,44g	52,70€/250g	1,99€
Nitrat de potassi	9,25g	67,90€/500g	1,25€
Hidrogencarbonat de potassi	7,48g	40,40€/500g	0,60€

L'aigua utilitzada en aquesta part del projecte i el seu cost corresponent es mostra a continuació:

Taula 23. Cost de l'aigua

Aigua	Quantitat utilitzada	Preu/quantitat	Preu total
Aigua destil·lada	20,00L	-	-
Aigua comercial de mineralització molt dèbil	288,00L	1,60€/5L	92,16€

A continuació, es troba el cost del material utilitzat:

Taula 24. Cost del material emprat

Material	Unitats	Preu/quantitat	Preu total
Proveta 500mL	1	43,75€/ud.	43,75€
Matràs aforat de 50mL	1	14,94€/ud.	14,94€
Espàtula vibratòria	1	8,85€/ud.	8,85€
Ampolles de vidre	48	1,50€/ud.	72,00€

Finalment, s'ha calculat també el cost de l'equip utilitzat:

Taula 25. Cost de l'equip utilitzat

Equip	Preu de compra	Amortització	Dedicació	Usuaris	Cost
Balança analítica	990,00€	20 anys	3 mesos	3	4,13€
Equip de producció d'aigua destil·lada	6000,00€	10 anys	3 mesos	5	30,00€
Bany i termòstat	1200,00€	5 anys	3 mesos	2	30,00€

Recursos humans

Per últim, es mostren els costos dels recursos humans tenint en compte les dos parts del treball:

Taula 26. Cost dels recursos humans del projecte

Personal	Sou net	Sou brut	Dedicació	Cost empresa
Graduat en enginyeria química	1704,92€/mes	2234,50€/mes	330 hores	5696,30€
Tècnic de laboratori	1105,13€/mes	1448,40€/mes	440 hores	4923,11€
Enginyer químic veterà	2852,00€/mes	4000,00€/mes	40 hores	1236,00€
Panelista entrenat	23,65€/panelista i sessió	31,00€/panelista i sessió	12 sessions	2298,96€

Càlcul del cost total del projecte

Finalment, en aquest apartat, se sintetitzen tots els càlculs dels costos analitzats anteriorment:

Taula 27. Càlcul final dels costos del projecte

Tipus	Cost
Reactius i aigua	168,09€
Material	1151,37€
Equips	187,47€
Recursos humans	14427,37€
TOTAL	15934,30€

Conclusions

En l'apartat de conclusions, es valora si s'han assolit els objectius especificats a l'inici del document fent ús dels resultats obtinguts. Com la resta del projecte, aquest apartat també es divideix en dues parts diferenciades: l'anàlisi químic i l'anàlisi sensorial.

Conclusions de l'anàlisi químic

- S'han realitzat rectes de calibratge per a la lectura de mostres d'entre 0,1 i 1,5 mg/L de diòxid de clor mitjançant la tècnica de colorimetria utilitzant com a reactiu la forma reduïda del blau de metilè, anomenat leuco-blau de metilè (LMB).
- Aquest reactiu presenta una bona resposta davant del diòxid de clor aconseguint la reproductibilitat de les rectes amb un petit error (sempre i quan el reactiu estigui preparat correctament).
- La reacció del diòxid de clor és immediata, però no és estable en el temps. No s'ha aconseguit trobar cap tram en el temps en el què el color es mantingui estable, de manera que s'ha determinat un temps concret per realitzar la lectura de les mostres que serà sempre el mateix per a donar validesa als resultats.
- El reactiu es manté força constant en funció del pH, mentre aquest sigui àcid.
- Les interferències que crea el clor lliure s'han considerat menyspreables, ja que una concentració de clor lliure d'uns 2 mg/L influeix en les mil·lèsimes d'absorbància, sense tenir pràcticament efecte en el resultat de concentració de diòxid de clor donada per la recta de calibratge.
- L'anió sulfat interfereix amb el reactiu LMB creant un precipitat i evitant així la lectura del diòxid de clor mitjançant aquesta tècnica.
- S'han proposat dos mètodes com a futura investigació per a evitar la formació del precipitat que provoca l'ió sulfat: fer precipitar els sulfats amb clorur de bari de les mostres i filtrar-les abans de l'addició del reactiu LMB, i realitzar una extracció del blau de metilè mitjançant l'1,2-dicloroetà.

Conclusions de l'anàlisi sensorial

- S'ha establert el valor llindar de l'ió potassi per sulfat de potassi a un valor aproximat de 150 ppm utilitzant aigua de mineralització molt dèbil.
- S'ha establert el valor llindar de l'ió potassi per nitrat de potassi a un valor aproximat de 50 ppm utilitzant aigua de mineralització molt dèbil.
- S'ha establert el valor llindar de l'ió potassi per clorur de potassi a un valor aproximat de 110 ppm utilitzant aigua de mineralització molt dèbil.

- S'ha observat que el llindar de detecció del catió potassi canvia molt depenent de la sal que s'utilitzi per a dopar les mostres.
- S'ha establert el valor llindar de l'ió potassi per bicarbonat de potassi a un valor aproximat de 45 ppm utilitzant aigua de mineralització molt dèbil.
- S'ha comprovat que hi ha una gran variabilitat en les respostes dels panelistes depenent de si les mostres es troben o no a 25°C.
- Per a un mateix panelista, també existeix variabilitat de detecció depenent de la sal amb la que estiguin dopades les mostres.

Bibliografia

Chen Hui , Wang Gaizhen & Yuan Li (1997) Extraction Spectrophotometric Determination of Trace Chlorine Dioxide with Methylene Blue, Analytical Letters, 30:7, 1415-1421, DOI: 10.1080/00032719708007227

López, P.; Núñez, M.; García-Mendi, C.; Estrany, F.; Devesa R. Evaluación de alternativas fotométricas para el análisis de dióxido de cloro en aguas: amaranto y rojo de clorofenol. Barcelona, June 2016.

Gates, D. J., Ziglio, G., & Ozekin, K. (2009). State of the science of chlorine dioxide in drinking water. Water Research Foundation/Fondazione AMGA. Retrieved from <https://books.google.es/books?id=W-VtPgAACAAJ&dq=the+science+of+chlorine+dioxide&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwislei80qbUAhUHPQKHfbGCuAQ6AEIKDAA>

Gates, D. J. (1998). The chlorine dioxide handbook. American Water Works Association. Retrieved from https://books.google.es/books/about/The_Chlorine_Dioxide_Handbook.html?id=FHsrAQAAIAAJ&redir_esc=y

Körtvélyesi, Z. (n.d.). ABSTRACT ANALYTICAL METHODS FOR THE MEASUREMENT OF CHLORINE DIOXIDE AND RELATED OXYCHLORINE SPECIES IN AQUEOUS SOLUTION. Retrieved from https://etd.ohiolink.edu/rws_etd/document/get/miami1088030135/inline

Devesa, R. (2005). Percepnet - CIENCIA. Retrieved June 5, 2017, from http://www.percepnet.com/cien05_05.htm

Rao, P. S., & Hayon, E. (1973). Reduction of Dyes by Free Radicals in Solution. Correlation between Reaction Rate Constants and Redox Potentials. Journal of Physical Chemistry. Retrieved from <http://nsrdec.natick.army.mil/LIBRARY/70-79/R74-05.pdf>

Tzanavaras, P.D.;Themelis, D.G; Kika, F.S. Review of analytical methods for determination of chlorine dioxide. *Cent. Eure.J. Chem* 2007, 5, 1, 1-12.

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**APORTACIONS AVANÇADES EN EL CONTROL DE QUALITAT
DE L'AIGUA POTABLE. VESSANTS D'ANÀLISI QUÍMICA I
SENSORIAL**



Annexos

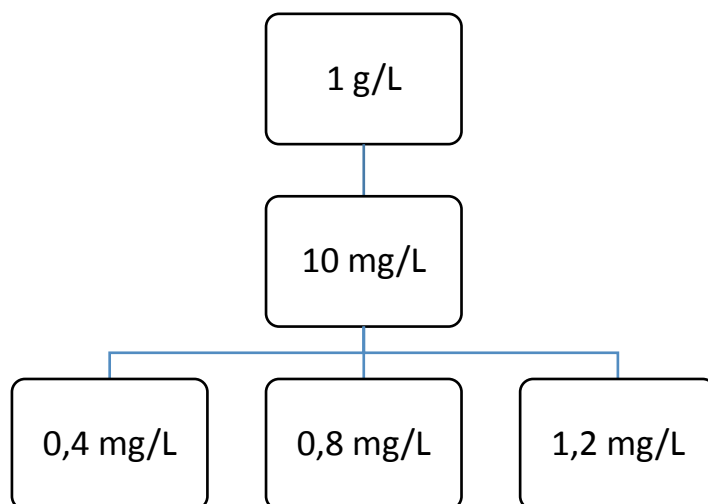
Autor: Xavier Aldazabal Esquivel
Director: Ricard Devesa Garriga
Co-Director: Francesc Estrany Coda
Convocatòria: Juny 2017

Annex A: Conjunt d'assajos per a definir el procediment

Assajos sense extracció

Primers assajos

Els primers assajos que es van dur a terme i que van proporcionar resultats amb una certa importància, van ser els realitzats sense extracció amb cloroform, amb la dissolució de diòxid de clor emmagatzemada. La concentració teòrica d'aquesta dissolució era de 1g/L de ClO_2 , però l'alta inestabilitat d'aquest compost dissolt en l'aigua i el fet que la dissolució portés més d'una setmana emmagatzemada, va portar a la conclusió que la seva concentració real en el moment de realitzar l'experiment era molt més baixa. En aquest cas, es van preparar tres patrons en matrassos aforats de 25 mL, de la manera que es mostra a continuació.

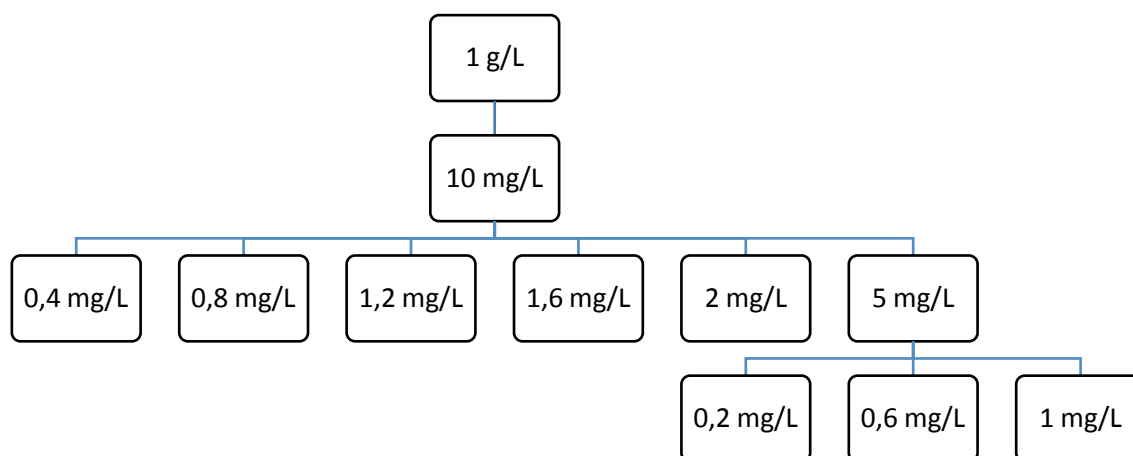


A les dilucions finals, se'ls va afegir 3 mL de reactiu LMB, de manera que les mescles es tornaven de color blavós. Posteriorment, es va procedir a la seva lectura a l'espectrofotòmetre, a 664 nm de longitud d'ona (punt en el qual aquesta mescla presenta la màxima absorbència). Les absorbències obtingudes a partir dels patrons preparats es mostren en la següent taula:

Taula 28. Registre d'absorbàncies de la dissolució de ClO_2 en stock: primera prova.

$[\text{ClO}_2]$ (ppm)	Absorbància
0,4	0,03876
0,8	0,08906
1,2	0,12571

Després d'aquesta primera prova, es va realitzar una segona amb més patrons, també de 25 mL de volum. En aquest cas es va voler agafar un rang de concentracions d'entre 0 i 2 mg/L de diòxid de clor a partir de la mateixa solució mare que en el primer assaig (1 g/L de concentració teòrica). Les dilucions que es van preparar es veuen representades en la següent figura:



Com en el cas anterior, es van preparar aquestes mescles amb 3 mL de reactiu LMB i, després que agafessin un color blavós, es van llegir a l'espectrofotòmetre a una longitud d'ona de 664 nm. Els resultats d'absorbància es poden observar en la següent taula:

Taula 29. Registre d'absorbàncies de la dissolució de ClO_2 en stock: segona prova.

$[\text{ClO}_2]$ (ppm)	Absorbància
0,2	0,00898
0,4	0,02944
0,6	0,09244
0,8	0,08178
1	0,12652
1,2	0,14330
1,6	0,15424
2	0,19608

A partir de les dades d'absorbància obtingudes en les dos primeres proves, amb matrassos aforats de 25 mL, utilitzant la dissolució de diòxid de clor de concentració teòrica d'1 mg/L i introduint 3 mL de reactiu, es va realitzar un gràfic per observar si les dades segueixen una certa linealitat.

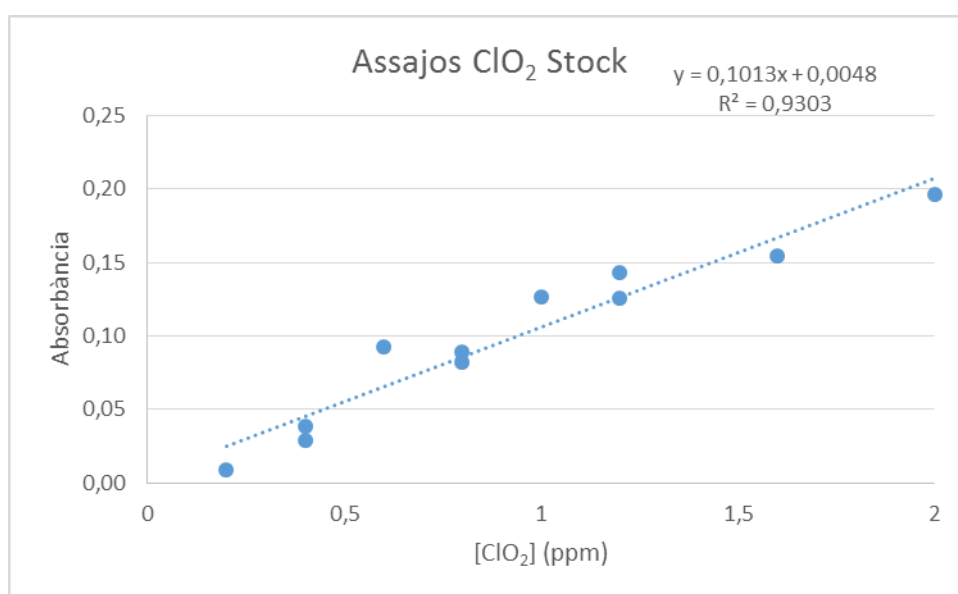
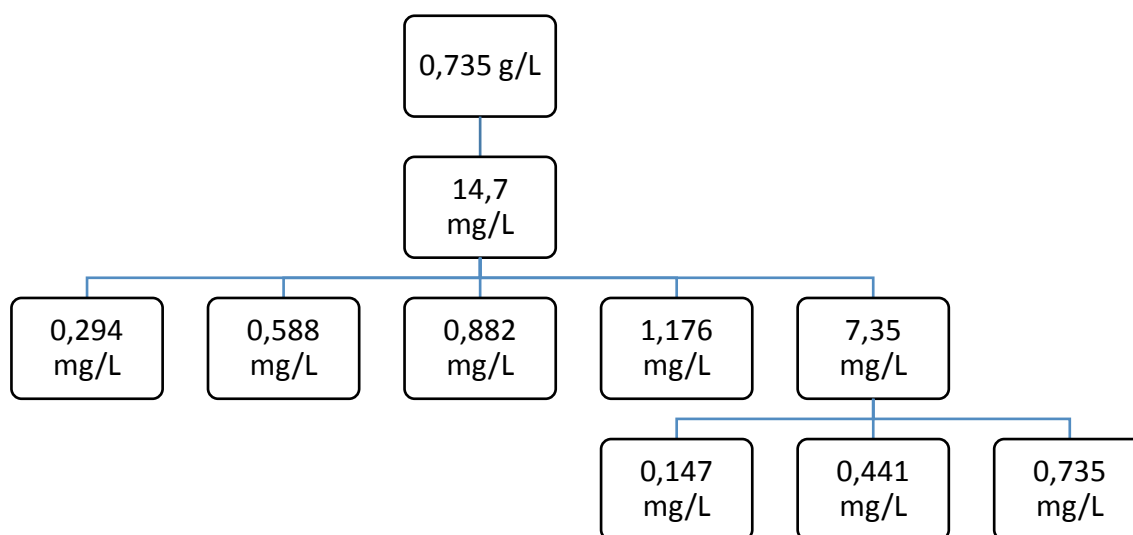


Figura 12. Assajos amb el diòxid de clor en Stock

Es pot observar que, a part de tres punts que s'allunyen clarament de la resta, els punts segueixen una tendència aproximadament lineal. A més, dos dels tres punts discordants provenen de la mateixa dissolució: la dilució de 5 mg/L que es va realitzar en la segona prova, cosa que pot indicar que aquesta no es va realitzar de forma correcta. Malgrat tot, el pendent d'aquesta recta és molt petit, i el seu coeficient de correlació massa lluny de la unitat, cosa que portaria a una gran incertesa a l'hora de la lectura de mostres.

ClO₂ de 0,735 g/L de concentració

A arrel de les primeres proves, es va començar a demanar ClO₂ setmanalment, de manera que la seva concentració teòrica fos més fiable. En primer lloc, es va utilitzar un diòxid de clor de concentració 0,735 g/L, i es van preparar patrons seguint el següent esquema:



En aquest cas, es van utilitzar també matrassos aforats de 25 mL de volum i es van afegir 3 mL de LMB. Les absorbàncies seguint aquest procediment es mostren en la següent taula:

Taula 30. Registre d'absorbàncies de la dissolució de 0,735 g ClO₂/L: primera prova.

[ClO ₂] (ppm)	Absorbància
0,147	0,01919
0,294	0,03264

0,441	0,06900
0,588	0,07345
0,735	0,13006
0,882	0,10549
1,176	0,14247

Es pot observar un augment de l'absorbància respecte a les altres proves realitzades anteriorment tenint en compte els patrons de concentració més baixa. Malgrat tot, hi ha una discrepància bastant gran entre els patrons que es van preparar mitjançant la solució de 14,7 mg/L i els que es van preparar a partir de la dissolució de 7,35 mg/L. Tant és així, que l'absorbància del patró de 0,735 mg/L de ClO_2 és més alta que la de 0,882 mg/L. Aquest aspecte es veu encara més reflectit en el gràfic mostrat a continuació:

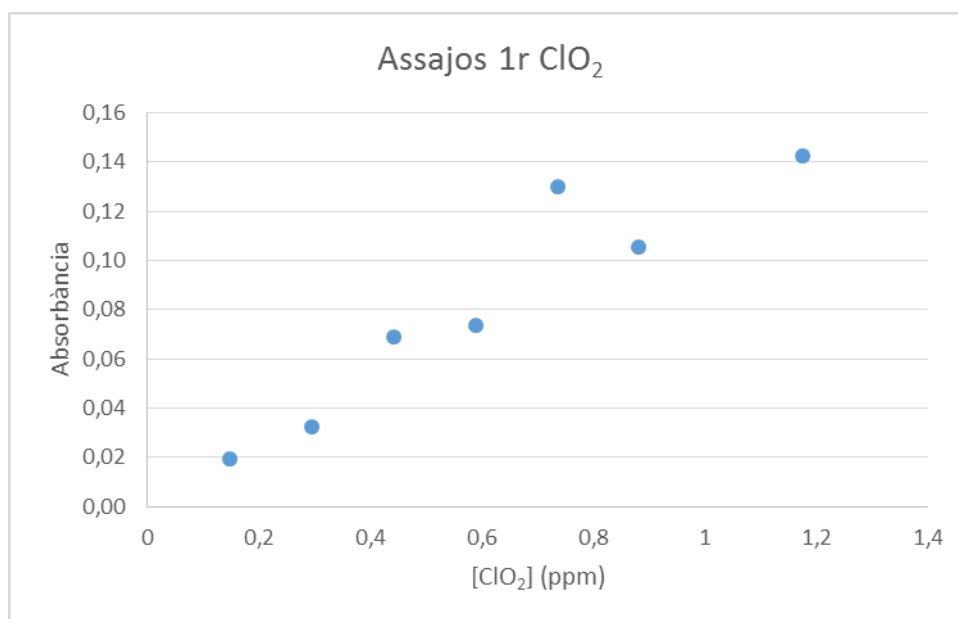
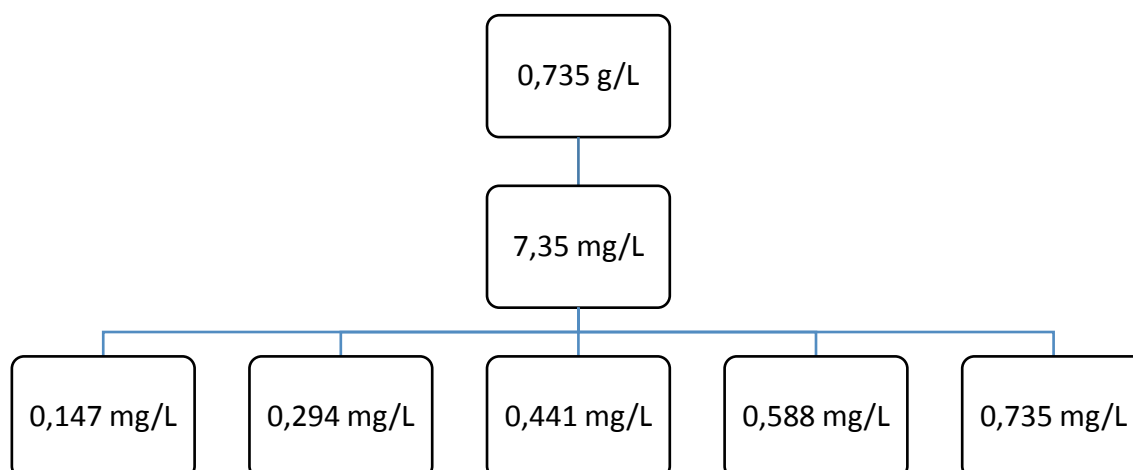
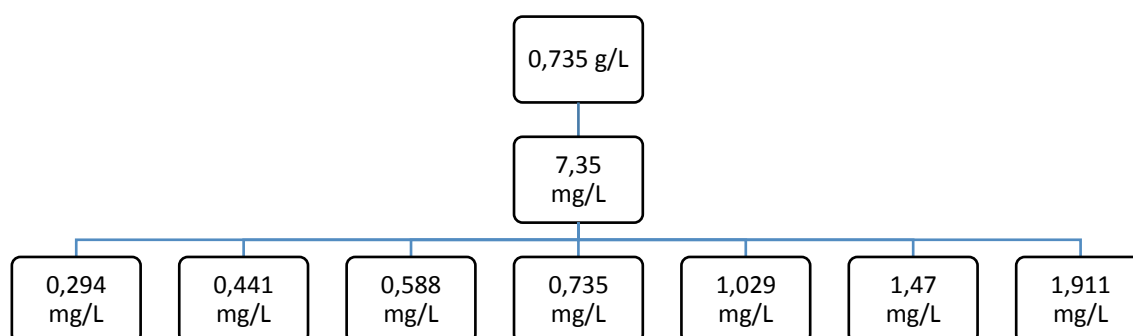


Figura 13. Assajos amb el diòxid de clor de la primera setmana

Es pot observar en el gràfic que els patrons de 0,441 mg/L i de 0,73 mg/L s'allunyen de la recta que formen els altres patrons, preparats amb la dissolució mare de 14,7 mg/L. A arrel d'aquest fet, tots els patrons que es van preparar posteriorment es van fer utilitzant la mateixa dissolució mare.

Fent ús de la mateixa dissolució de 0,735 g/L de ClO_2 , es van realitzar dos proves més, utilitzant matrassos aforats de 50 mL i a partir de la mateixa dissolució. Els patrons preparats venen detallats en les dues figures a continuació.



En ambdós casos es van afegir 3 mL de reactiu LMB als patrons preparats. Les absorbàncies obtingudes es mostren en les següents taules:

Taula 31. Registre d'absorbàncies de la dissolució de 0,735 g ClO₂/L: segona i tercera prova.

[ClO ₂] (ppm)	Absorbància	[ClO ₂] (ppm)	Absorbància
0,147	0,01754	0,294	0,04779
0,294	0,03848	0,441	0,06982
0,441	0,05720	0,588	0,10476
0,588	0,08173	0,735	0,11473
0,735	0,09867	1,029	0,15165
		1,47	0,16094
		1,911	0,21068

Es pot observar que els resultats d'absorbància són diferents segons la prova realitzada. Aquest fet pot ser degut a que es van realitzar les proves diferents dies. En el cas de la segona prova, es va partir d'una dilució preparada el dia anterior, i en el cas de la tercera, es va preparar la dilució el mateix dia de la prova. Les absorbàncies de l'esquerra disminueixen molt en comparació a les obtingudes en la columna de la dreta (tercera prova), cosa que fa pensar que en concentracions molt baixes, el diòxid de clor es degrada més ràpidament.

A partir de les dades mostrades en la taula anterior, s'ha realitzat un gràfic amb les dues proves, cosa que permet comparar-les.

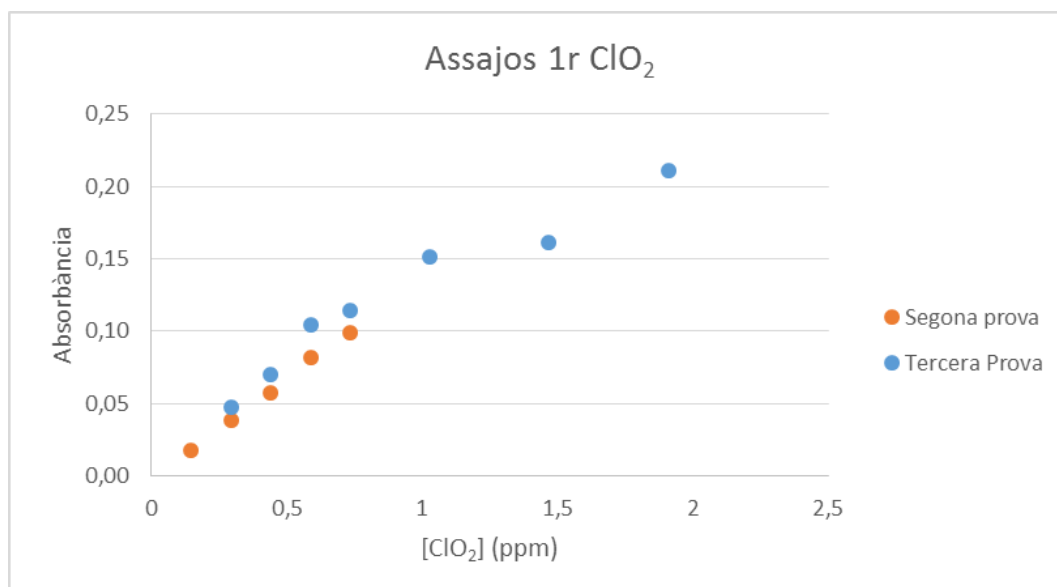


Figura 14. Assajos amb el diòxid de clor de la primera setmana

Com es pot veure a la representació, els valors de la segona prova són sensiblement menors que els de la tercera pel fet comentat anteriorment, però es pot observar una tendència clarament lineal entre aquests.

En la tercera prova, fins a una concentració d'aproximadament 1 ppm també s'observa que els punts segueixen la mateixa tendència (amb alguna petita desviació), però a partir de concentracions més altes aquesta tendència desapareix. Per aquest motiu, es va realitzar la següent prova amb un patró repetit (de mateixa concentració de ClO₂) però amb el doble de volum de reactiu LMB. Els patrons preparats per aquesta prova i les seves respectives absorbàncies venen representades a la següent taula:

Taula 32. Registre d'absorbàncies de la dissolució de 0,655 g de ClO₂/L: primera prova.

[ClO ₂] (ppm)	Absorbància
0,131	0,01789
0,393	0,06285
1,31	0,16778
1,572	0,17942
1,965	0,20169
0,655	0,09815

0,917 0,12743

1,965 0,27090

A continuació es mostra un gràfic on venen representades les dades de la taula anterior.

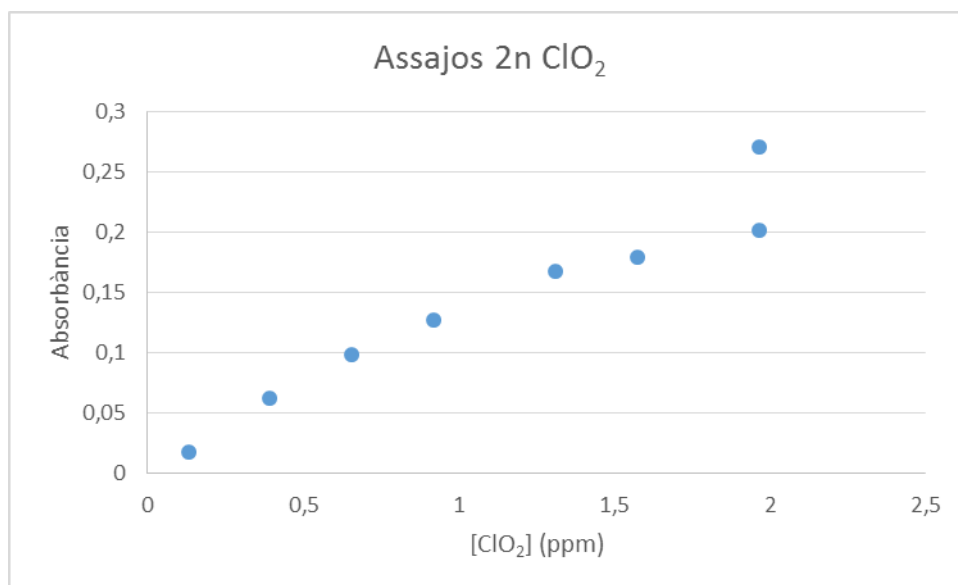


Figura 15. Assajos amb l'últim partó repetit amb el doble de reactiu

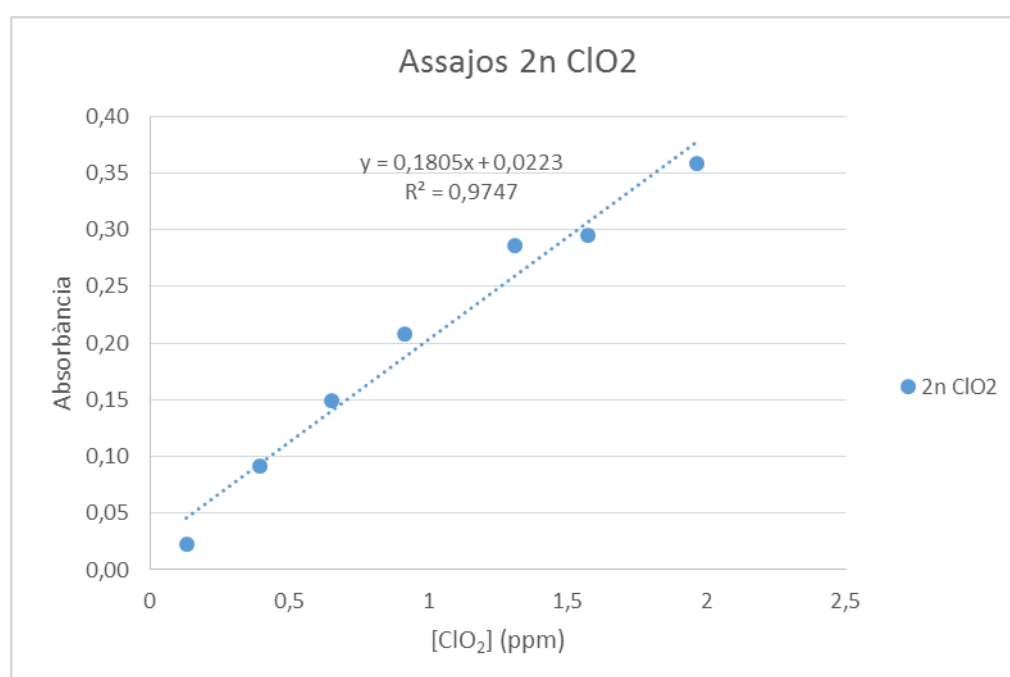
Es pot observar que l'últim punt, de concentració 1,965 de ClO₂, està repetit. En un cas dona una absorbància molt més alta. Això es degut a que el punt d'aquesta concentració amb absorbància de 0,2709 està realitzat amb el doble de reactiu que els altres punts, 6 mL. Aquesta anomalia indica que 3 mL de reactiu no són suficients per a les quantitats de diòxid de clor introduïdes. A l'observar aquest fet, les següents proves es van realitzar amb aquesta quantitat de reactiu enlloc de 3 mL, obtenint absorbàncies semblants a concentracions baixes però sensiblement més altes a mesura que puja la concentració. Per tant, les proves posteriors es van realitzar afegint 6 mL de LMB als patrons d'un volum de 50 mL.

Es van realitzar dos proves més per acabar de corroborar les deduccions fetes durant els primers assajos. En el primer cas, es va partir de la dissolució de diòxid de clor de 0,655 g/L, i es van realitzar els patrons mostrats a continuació amb les seves respectives absorbàncies.

Taula 33. Registre d'absorbàncies de la dissolució de 0,655 g ClO₂/L: segona prova.

[ClO ₂] (ppm)	Absorbància
0,131	0,02292
0,393	0,09136
0,655	0,14910
0,917	0,20757
1,310	0,28559
1,572	0,29476
1,965	0,35797

A continuació es mostra el gràfic on venen representades les dades anteriors:

**Figura 16.** Assaig amb el diòxid de clor de la segona setmana

En el gràfic anterior, es pot observar la linealitat que segueixen els punts, essent la concentració directament proporcional a l'absorbància. Malgrat tot, en els punt de concentració elevada, s'observa un error, sobretot en el punt de concentració teòrica 1,572 mg/L de ClO_2 . Aquesta discordança pot ser deguda a un error en la preparació del patró.

Prova de reproductibilitat amb tots els patrons

A continuació es mostren els resultats de les proves de repetibilitat amb els patrons elaborats fins als 1,962 mg/L de ClO_2 .

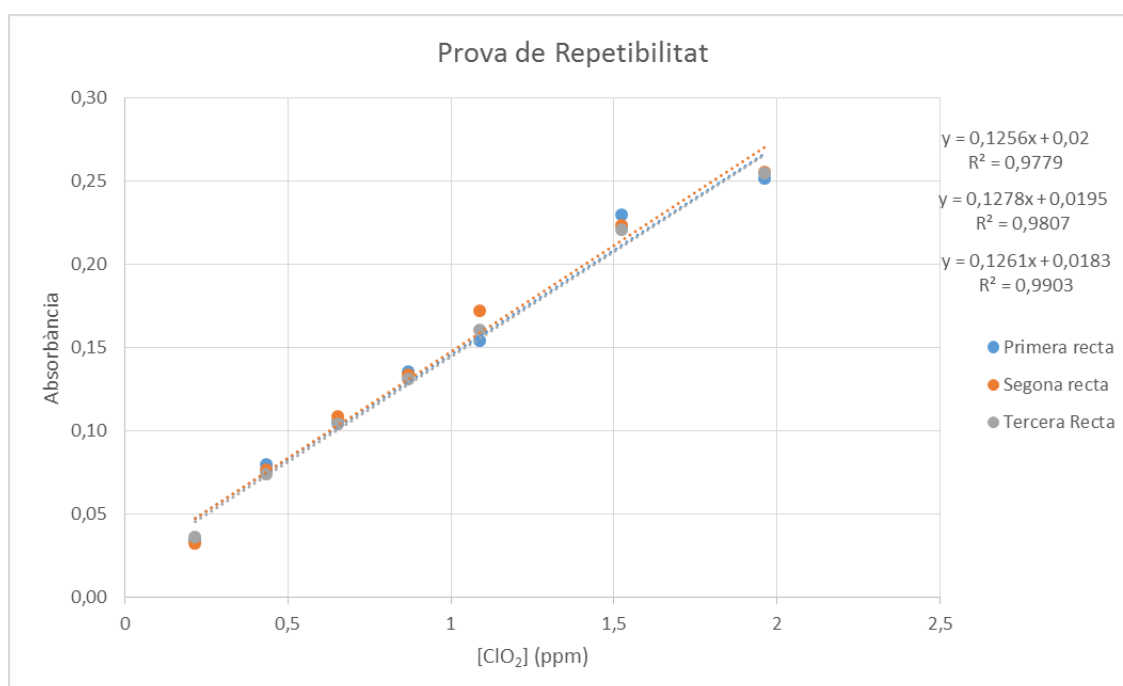


Figura 17. Prova de repetibilitat amb tots els patrons

Com es pot observar, els patrons de més elevada concentració queden per sota de les rectes, fent disminuir el pendent i el coeficient de correlació. Per aquest motiu, es va decidir descartar-los, ja que es dedueix que a partir d'una certa concentració al voltant de 1,5 ppm de diòxid de clor, la concentració passa a deixar de ser lineal amb l'absorbància.

Assajos amb extracció

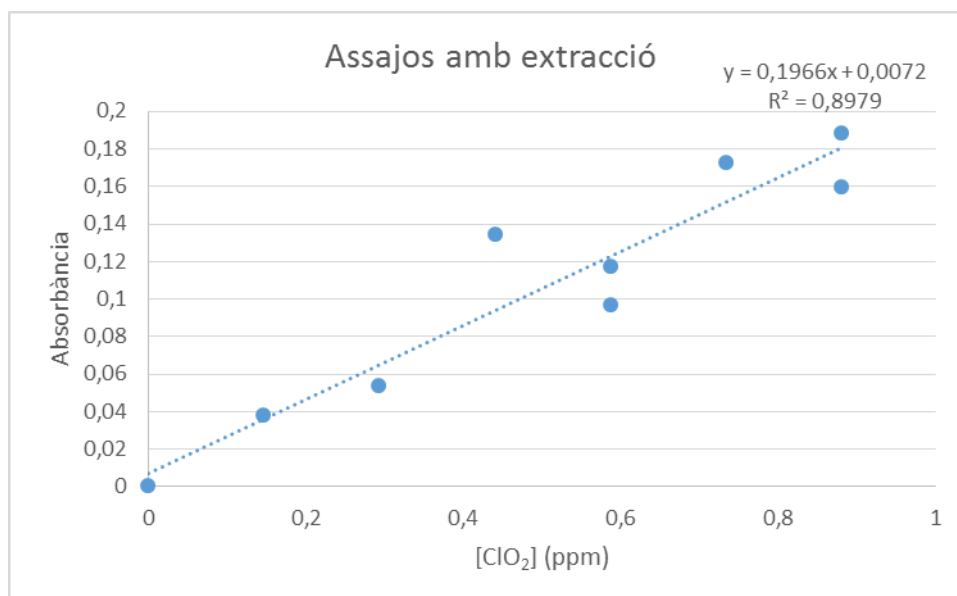


Figura 18. Primer assaig amb extracció

En aquest apartat es mostren els resultats de la primera extracció realitzada amb 1,2-dicloroetà on es pot comprovar que no es millora el mètode realitzat utilitzant el dissolvent orgànic enlloc d'aigua com a dissolvent.

Espectre del blau de metilè a diferents pH

Per a comprovar que l'espectrofotòmetre tornava l'absorbància creada pel blau de metilè a l'oxidar-se i no cap altre tipus de substància, es va realitzar l'espectre complet d'aquest comparant-lo amb el de les mostres. A més, es va realitzar a diferents pH per a comprovar la variació d'aquesta absorbància en funció del pH.

Com es pot observar, l'espectre del blau de metilè a una concentració adequada és el mateix que el de les mostres. També s'observa que no hi ha gaire variació d'aquest amb el pH, sempre que aquest sigui àcid.

Annex B: Conjunt de proves realitzades pels panelistes

En aquest annex s'han afegit totes les proves que s'han considerat a l'hora de realitzar les sessions de tast, amb els encerts i els errors dels panelistes en cadascun dels triangles que han hagut de valorar.